KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN
-:- TE AMSTERDAM -:-

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERINGEN DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

- VAN 30 MEI 1914 -
TOT 28 NOVEMBER 1914

DEEL XXIII
(1STE GEDEELTE)

JOHANNES MÜLLER :—: AMSTERDAM
: DECEMBER 1914 :

I N H O U D.





KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 30 Mei 1914.

DEEL XXIII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, H. E. DE BRUIJN, S. HOOGEWERFF en F. A. H. SCHREINEMAKERS, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Excellentie den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 11 Mei 1914, met bericht dat de benoemingen van den Heer Dr. P. DEBIJE te Utrecht en van den Heer Dr. G. W. HILL te West Nyack bij New-York, respectievelijk tot gewoon en tot buitenlandsch lid der Akademie, door H. M. de Koningin zijn bekrachtigd.

Aangenomen voor kennisgeving.

3°. Eene missive van denzelfden Minister dd. 28 Mei 1914 met verzoek om bericht en raad aangaande een schrijven aan den Minister van den Heer Prof. W. H. JULIUS te Utrecht over eene Nederlandsche expeditie naar Hernösand ter waarneming der zonsverduistering op 28 Augustus e. k.

Op voorstel van den Voorzitter zal dit schrijven behandeld worden in de buitengewone vergadering, te houden na afloop van deze gewone vergadering.

4°. Een schrijven van den Heer P. DEBIJE, waarin hij, onder dankzegging voor de hem verleende onderscheiding door zijne benoeming tot gewoon lid der Akademie, verklaart dit lidmaatschap gaarne te aanvaarden.

Aangenomen voor kennisgeving.

5°. Een schrijven van den Heer A. F. DROSTE te Haarlem, namens Administrateuren van het P. W. KORTHALS-fonds, met bericht dat

dit jaar uit de renten van het fonds weder *f* 600,— beschikbaar gesteld worden tot bevordering der kruidkunde.

De Voorzitter stelt dit schrijven in handen van de botanische leden der Afdeeling met verzoek in de volgende vergadering een voorstel in te dienen omtrent een bestemming, die ditmaal te geven zal zijn aan de beschikbaar gestelde som.

6°. Eene circulaire namens het uitvoerend Comité van het "1er *Congrès international d'Ethnologie et d'Ethnographie*", mededeelende dat dit congres van 1—5 Juni a.s. te Neuchâtel zal bijeenkomen en waarbij onze Akademie wordt uitgenoodigd zich te doen vertegenwoordigen.

Geantwoord zal worden dat de Akademie niet in de gelegenheid is aan de uitnoodiging gevolg te geven.

7°. Een schrijven namens het Bestuur der "*Reale Accademia delle Scienze*" te Turijn met eene uitnoodiging aan onze Akademie om zich te doen vertegenwoordigen bij de onthulling van een monument voor wijlen den Italiaanschen scheikundige ASCANIO SOBRERO, welke plechtigheid den 31en Mei a. s. te Turijn zal plaats hebben.

Daar geen der scheikundige leden onzer Akademie zich voor vertegenwoordiging kon beschikbaar stellen, werd geantwoord dat de Akademie niet in de gelegenheid is aan de uitnoodiging te voldoen.

8°. Een bericht namens het Bestuur der Keizerlijke Akademie van Wetenschappen te Weenen van het overlijden aldaar op 26 April 1914 van den Heer DR. EDUARD SUESS, die van 1898—1911 voorzitter dier Akademie geweest is.

Dit bericht werd met een brief van rouwbeklag beantwoord.

9°. Eene circulaire namens den „*Organisationsausschuss des XXI. Weltfriedenkongresses*" met de uitnoodiging tot bijwoning van dit congres, dat van 15—19 September 1914 te Weenen zal bijeenkomen.

Wordt ter inzage voor de leden beschikbaar gesteld.

10°. Een 10-tal exemplaren der gedrukte „*Actes de la* 5ième *Session de l'Association internationale des Académies St. Pétersbourg* 1913", ingezonden door het Bureau der Internationale Associatie ter distributie bij de daarvoor bestemde personen en instellingen.

De Voorzitter begroet met eenige hoffelijke woorden den Heer Prof. R. W. WOOD van Baltimore U. S. A., die als gast den aanvang der zitting bijwoont.

Nadat het nieuwbenoemde lid, de Heer P. DEBYE, door twee der aanwezige leden in de vergaderzaal is binnengeleid en heeft plaats genomen, wordt hij door den Voorzitter hartelijk welkom geheeten en op waardeerende wijze toegesproken en geïnstalleerd.

Omtrent de benoeming van den Heer G. W. Hill tot buitenlandsch lid moet de Voorzitter, tot zijn leedwezen, de mededeeling doen, dat reeds vóórdat aan den benoemde had kunnen worden kennis gegeven van zijne benoeming, zekerheid verkregen werd dat de Heer Hill overleden was.

In de vacaturen, die ontstaan waren in de Commissie van toezicht op de werkzaamheden van het Ned. Regionaal Bureau voor den internationalen Catalogus van natuurwetenschappelijke literatuur wordt voorzien door de benoeming van de Heeren F. A. F. C. Went en G. C. J. Vosmaer tot leden. Beide Heeren verklaren de benoeming aan te nemen, zoodat de thans weer voltallige Commissie is samengesteld uit de Heeren H. A. Lorentz, P. Zeeman, D. J. Korteweg, C. A. Pekelharing, S. Hoogewerff, E. F. van de Sande Bakhuijzen, J. P. van der Stok, F. A. F. C. Went en G. C. J. Vosmaer.

De Heer C. Lely leest, namens de Geologische Commissie der Akademie, het volgende schrijven voor, dat reeds was ingezonden in de April-vergadering der Afdeeling, doch toen door den Voorzitter ter inzage van de leden gesteld werd om eerst in deze vergadering te worden behandeld.

Het luidt als volgt:

In het jaarverslag, uitgebracht aan H. M. de Koningin in de vereenigde vergadering van 26 April 1902, staat vermeld, dat de Akademie tot de werkzaamheden bedoeld in alinea *d* art. 2 van haar reglement meent te moeten rekenen de werkzaamheden der Commissie voor het geologisch onderzoek, die zich ten doel stelt het samenstellen van een nieuwe geologische Kaart van Nederland.

In verband met die uitspraak acht de geologische Commissie het tot hare taak te behooren zich tot de Afdeeling te wenden in zake de vervaardiging van een nieuwe geologische Kaart van Nederland. Als toelichting van hetgeen te dier zake heeft plaats gehad zij het volgende vermeld.

Bij schrijven van 2 April 1897, N°. 151, verzocht de Minister van W. H. en N. aan de Wis- en Natuurkundige afdeeling het oordeel van de Akademie te vernemen over de samenstelling van een geologische Kaart van Nederland en wel naar aanleiding van het in de Tweede Kamer verhandelde over een voorstel dienaangaande. De afdeeling benoemde in hare vergadering van 21 April 1897 een Commissie uit haar midden om dienaangaande van advies te dienen. Die Commissie bracht verslag uit in de vergadering van 24 December

1897, welk verslag werd goedgekeurd en aan den Minister gezonden. Na dien tijd werd dienaangaande van de Regeering niets meer vernomen.

De geologische Commissie, aan wie toen reeds jaarlijks een subsidie van *f* 500.— werd toegekend voor geologische onderzoekingen, deed in April 1901 bij monde van haren Secretaris het voorstel om dat subsidie tot *f* 1000 te verhoogen, met het oog om over te kunnen gaan tot het doen van een proefkarteering ten behoeve van een geologische Kaart van Nederland.

De afdeeling heeft zich met dat voorstel vereenigd en deed bij schrijven van 29 April 1901, N°. 24 aan den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid het verzoek de reeds aangevraagde som van *f* 500.— nog met *f* 500.— te verhoogen. Bij schrijven van 4 Juni 1901, N°. 149 afd. Waterstaat T. deelde de Minister mede dat hij zich bereid verklaarde te bevorderen dat op de begrooting van het jaar 1902 een tot *f* 1000.— verhoogd subsidie worde voorgesteld; voor 1902 werd dan ook dat bedrag van *f* 1000.— toegestaan. In de Januarivergadering van 1902 deed de geologische Commissie het voorstel dat subsidie tot *f* 2000.— te verhoogen, om met meer kracht die proefkarteering te kunnen voortzetten. Met dit voorstel kon de Minister zich echter niet vereenigen; het subsidie werd sinds dien tijd jaarlijks bij aanvraag tot een bedrag van *f* 1000.— toegestaan.

Genoemde proefkaarteering werd onder leiding van het medelid der geologische Commissie Dr. J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK, Hoogleeraar te Delft, uitgevoerd door studenten aan de P. S. (later van de T. H.). In October 1902 deed deze een mededeeling in de Afdeeling over het plan dezer proefkaarteering. Dit plan beoogde het karteeren van twee strooken, waarbij zooveel mogelijk al de verschillende soorten van gronden voorkwamen.

Een groote moeilijkheid ontstond in de uitvoering van deze proefkaarteering door de voortdurende ongesteldheid en daarna het overlijden van het lid der Commissie SCHROEDER VAN DER KOLK. In 1905 werd het werk voortgezet onder leiding van den Hoogleeraar aan de Technische Hoogeschool C. J. VAN LOON en in 1906—1908 van den Hoogleeraar J. A. GRUTTERINK. Deze laatste heeft van de resultaten van de geheele proefkaarteering een verslag opgemaakt, dat wij in het laatst van 1911 ontvingen. Uit den aard der zaak was dit een zeer moeielijk werk na het overlijden van den Heer SCHROEDER VAN DER KOLK, onder wiens leiding het grootste gedeelte van de proefkaarteering was verricht.

Dit verslag bevat, na een korte inleiding vermeldende wat gedaan is, in Hoofdstuk I op welke wijze de uitvoering heeft plaats gehad,

in Hoofdstuk II welke grondsoorten zijn aangegeven, in Hoofdstuk III een korte toelichting tot de afzonderlijke kaarten en in Hoofdstuk IV de resultaten der proefkaarteering met voorstellen op welke wijze een geologische kaart van Nederland het geschiktst is te maken.

Alvorens de door den Heer Hoogleeraar Grutterink, (dien wij, evenals hij zelf in dat stuk doet, kortheidshalve verslaggever zullen noemen) gedane voorstellen nader te bespreken, zij het volgende opgemerkt.

Een geologische kaart kan, vooral wat de diepere lagen betreft, meer of minder volledig zijn. Met het oog op de kosten, die in elk geval hoog zullen zijn en met het oog op den tijd, waarin die kaart gereed kan zijn, achten wij het zeer wenschelijk dat een geologische Kaart van Nederland beperkt worde tot een kaart van de oppervlakte, waarbij dan zooveel noodig en gewenscht alles wordt opgenomen, wat omtrent diepere lagen reeds bekend is of op andere wijze kan verkregen worden; wilde men ook de diepere lagen min of meer volledig onderzoeken, dan zoude dit de kosten in zeer hooge mate vermeerderen. Als grondbeginsel moet dus o.i. aangenomen worden, enkele bijzondere gevallen uitgezonderd, dat voor de opname van de kaart geen diepere boringen gedaan worden dan 2 M. beneden de oppervlakte.

Voor het gedeelte, dat nu als proef bewerkt is, is zulks ook niet geschied. Wij vermeenen dat om het mogelijk te maken dat tot de uitvoering van een geologische kaart worde overgegaan, aan deze voorwaarde moet vastgehouden worden.

Ten andere moet alles vermeden worden wat niet strikt tot een vervaardiging van een geologische Kaart van de oppervlakte noodig is.

Een tweede eisch is o.i. dat de tijd, waarin de Kaart kan verschijnen, niet te lang worde gesteld. Een tijdperk van 20 jaar, zooals ook de verslaggever voorstelt komt ons niet overdreven voor. Dien termijn hebben wij dan ook bij onze verdere beschouwingen aangehouden.

De oppervlakte van Nederland is 32800 K. M.^{2}

Daarvan zijn nu opgenomen 1300 K.M.^{2}, welke echter gedeeltelijk zullen moeten herzien worden. De nog op te nemen oppervlakte is dus te stellen op rond 32000 K.M.^{2} Wel is daarvan een gedeelte reeds gedaan door de ambtenaren van de Rijksopsporing van delfstoffen, maar dit zal misschien voor een definitieve Kaart ook nog herzien moeten worden, terwijl daar tegenover staat dat eenige tijd gevorderd zal worden om de opname in gang te zetten. Wij nemen

dus aan, voor tijd- en kostenberekening, dat 32000 K.M.² zijn op te nemen.

De conclusies waartoe de verslaggever komt bevatten twee hoofdpunten, namelijk dat hij het wenschelijk acht en dienovereenkomstig voorstelt:

1°. dat de uitvoering van de kaart worde opgedragen aan het Beheer van de Rijksopsporingen van delfstoffen, 2°. dat daarbij gebruik worde gemaakt in ruimen zin van de Studenten der Technische Hoogeschool. Wij zullen beginnen over deze twee hoofdpunten nader ons gevoelen mede te deelen.

Wat het eerste hoofdpunt betreft zijn wij het geheel met den verslaggever eens. Ook ons komt het voor dat de geschikste wijze om een geologische kaart van Nederland tot stand te brengen bestaat in het opdragen van dit werk aan de ambtenaren, thans nog belast met de opsporing van delfstoffen. Die ambtenaren hebben van gedeelten van ons land voor die opsporing reeds geologische kaarten moeten maken; zij zijn van dit werk op de hoogte, bezitten veel gegevens, ook van de aansluitende gedeelten van aangrenzende landen en zijn uit den aard van hun werkkring op de hoogte, zoover dit thans mogelijk is, van de diepere lagen. Zij bezitten dus o. i. geheel de noodige voorbereiding en kennis om een geologische opname dadelijk op de meest geschikste wijze aan te vatten en tot een goed einde te brengen.

Zijn wij in het eene hoofdpunt geheel met den verslaggever eens, in het tweede, namelijk dat een groot deel van het werk moet verricht worden door studenten der Technische Hoogeschool, verschillen wij met hem van gevoelen.

De verslaggever ontwerpt een regeling, waarbij de helft van de kaart alleen door de geologen wordt opgenomen, de andere helft door de studenten onder hunne leiding.

De verslaggever schrijft het onvolledige dat aan de reeds genoemde proefkaarteering aankleeft voor een deel toe aan het gebrek aan hoogere leiding, tengevolge van de voortdurende ongesteldheid van den geoloog, die het werk grootendeels heeft geleid. Dat moge er toe bijgedragen hebben, maar het werken van een groot aantal studenten gedurende korten tijd, de verslaggever neemt aan een vijftigtal en een tijd van slechts 20 dagen per jaar, maakt ons inziens voldoende leiding een onmogelijkheid. De studenten zouden 16000 K.M.² moeten opnemen; zij hebben 1300 K.M.² gedaan in 1590 dagdiensten, dus 0.8 K.M.² per dagdienst; dit maakt dus voor 16000 K.M.² 20000 dagdiensten of in 20 jaar 1000 dagdiensten per

jaar. Om die leiding gedurende die 20 dagen tijdelijk te versterken door welwillende hulp van hoogleeraren in aard- en delfstofkunde aan de Technische Hoogeschool en de Universiteiten komt ons ook niet gewenscht voor.

Een hoofdbezwaar is o.i. dat bij het volgen van het voorstel van den verslaggever om de hoofdleiding en de bewerking van de kaart op te dragen aan de geologen belast met de Rijksopsporing van delfstoffen, de studenten onder geheel andere leiding komen dan die van hunne eigen Hoogleeraren.

Wij merken hierbij op dat ook wij wel het aanwezig zijn van enkele studenten, bij daarvoor geschikte gedeelten, leerzaam voor hen zouden achten, maar dan moeten zij niet beschouwd worden als werkkrachten en blijve zulks een uitzondering.

Blijft dus de vraag of gebruik van studenten wenschelijk of noodig is met het oog op tijd en kosten. Dit vermeenen wij ontkennend te moeten beantwoorden. Een groot gedeelte van ons land b.v. het alluviale gedeelte van de provinciën Groningen, Friesland, Noord- en Zuid-Holland en Zeeland, een gedeelte van het alluviale gebied der rivieren zooals de Betuwe, groote oppervlakten vlakke heidegrond in het diluvium, kunnen onder leiding van een geoloog o.i. zeer goed worden opgenomen door personen, die voldoende kennis hebben om op een kaart juist aan te geven, waar zij zich bevinden en genoegzame kennis hebben van grondsoorten om klei, zand en veen voldoende te kunnen onderscheiden.

Dergelijke personen zooals b.v. opzichters van werken, opnemers van rivier- en waterstaatskaart, zijn zeer goed te vinden tegen een niet te hoog salaris, b.v. *f* 1200.— 's jaars. Onder behoorlijke leiding van een geoloog kunnen zoodanige personen, die wij assistenten kunnen noemen, wel de helft van ons land opnemen, het deel dat aan de studenten door den verslaggever was toegedacht.

Zooals wij hiervoor hebben aangenomen, in overeenstemming met den verslaggever, dat de geologische kaart in 20 jaar moet vervaardigd worden, kan dit geschieden door 3 zulke assistenten voortdurend in dienst te stellen. Nog op te nemen zijn 32000 K.M.^{2}, dat is dus per jaar 1600 K.M.^{2} Stelt men dat elke geoloog van den tijd dat hij op het terrein is 120 dagen met opneming werkzaam kan zijn, elke assistent 150 dagen, dan is dit te zamen voor 3 geologen en 3 assistenten 810 dagen, gevende dus per dag 2 K.M^2, een cijfer dat kan aangenomen worden als in één dag te kunnen gedaan worden, indien elke geoloog en elke assistent over een of twee arbeiders kan beschikken. De studenten, die de opname zonder arbeiders hebben verricht in ploegen van 2 of 3 man hebben onge-

veer 1300 K.M². opgenomen in 462 ploegdagen van 2 man en 222 ploegdagen van 3 man (zie bladz. 36) te zamen dus in 684 ploegdagen of gemiddeld ongeveer 2 K.M.² per ploegdag. Wij hebben dit cijfer van 2 K.M.² per dag, ook vroeger door anderen aangenomen, nog getoetst aan gegevens, die wij van de vervaardiging van de geologische kaart van Duitschland voor een paar gedeelten in de nabijheid van Nederland en die beschouwd kunnen worden als gelijksoortig terrein te bevatten, hadden verkregen. Daaruit bleek dat onder de door ons gestelde voorwaarden voor de vervaardiging van de kaart, wat betreft de agronomische toestanden, zeker door een voor de opname geschikt persoon 300 K.M.² gemiddeld per jaar in het daarvoor geschikte seizoen kan opgenomen worden, zijnde bij 150 werkdagen 2 K.M.² per dag.

Wij laten natuurlijk daar of het wenschelijk zal zijn aan elken geoloog één assistent toe te voegen of dat twee tezamen onder één geoloog werken. Dit moet overgelaten worden aan den hoofdleider. De duur van de opname wordt dus zoodoende even lang als door den verslaggever mogelijk wordt geacht bij gebruik maken van 50 studenten per jaar.

De kosten zullen ook niet noemenswaardig hooger zijn. Die voortvloeiend uit den arbeid der studenten hebben *f* 4800.— bedragen voor 1300 K.M.², dus *f* 3.70 per K.M², makende voor 16000 K.M.² die door de studenten zouden op te nemen zijn *f* 60000.—. De kosten van 3 assistenten, met inbegrip van reiskosten en de kosten van de hen vergezellende arbeiders gerekend op *f* 8000.— per jaar zullen in 20 jaar *f* 160000.— bedragen. Dit verschil van *f* 100.000.— zijnde echter slechts ongeveer 10 °/₀. van de totale kosten zoude in werkelijkheid veel minder zijn; ten eerste omdat door die assistenten buiten den tijd, dat zij op het terrein werkzaam zijn, ook ander werk kan worden verricht, b.v. teekenwerk, enz., dat anders afzonderlijk had moeten worden betaald en ten andere zoude op den duur met de genoemde kosten per dag van een student, zijnde gemiddeld $\frac{4800}{1590}$ = *f* 3.— (reiskosten inbegrepen) niet kunnen volstaan worden.

O.i. zullen dus bij de door ons voorgestelde wijze van opname de kosten daarvan niet zooveel hooger zijn, dat dit in aanmerking behoeft te komen, terwijl de duur niet zal vermeerderen, en dan geven wij daaraan verre de voorkeur, ook reeds om de eenvoudige reden dat het studentenpersoneel voortdurend wisselt en dus geen gelegenheid heeft zich in de zaak voldoende in te werken.

In bovengenoemden zin het werk uitvoerende kunnen de kosten,

daarbij overigens gedeeltelijk de aannamen op bladz. 42 volgende, ongeveer berekend worden als volgt:

De jaarlijksche uitgaven (onderhoud van het gebouw uitgezonderd) zullen zijn:

Salaris van den directeur	*f* 5000.—
id. „ een geoloog	„ 4000.—
id. „ een geoloog	„ 3000.—
id. „ een scheikundige.	„ 2500.—
id. „ een teekenaar.	„ 1200.—
id. „ een amanuensis	„ 800.—
id. „ drie assistenten	„ 3600.—
Dagloonen van acht arbeiders	„ 6000.—
Reis- en verblijfkosten	„ 7500.—
Drukwerken en verdere benoodigdheden .	„ 1500.—
Onvoorzien, met inbegrip van latere noodige verhoogingen van salarissen. . . .	„ 3900.—
Totaal per jaar . . .	*f* 39000.—

Aangenomen dat 20 jaar voor de geheele karteering benoodigd is zijn dus de totale uitgaven te zamen als volgt:

Kosten van opname, enz. 39000 × 20 =	*f* 780000.—
Drukkosten van de kaart en uitgave van afzonderlijke publicaties te stellen op	„ 70000.—
Gebouw met onderhoud en onvoorzien	„ 100000.—
Totaal . . .	*f* 950000.—

of rond één millioen gulden.

Daaromtrent merken wij op dat de bezoldiging van den Directeur en andere geologen door ons hooger is gesteld; dit kwam ons noodig voor, omdat, zoo al in het begin met de door den verslaggever genoemde salarissen misschien kan volstaan worden, op den duur dit echter zeker niet het geval is. Eveneens kwamen ons de kosten van drukken te laag gesteld voor, vooral met het oog op de verschillende kleuren.

Hiermede de hoofdpunten behandeld hebbende vermeenen wij over enkele punten nog het volgende te moeten opmerken, ook in verband met hetgeen wij in den aanvang op den voorgrond hebben gesteld.

Bijzondere onderscheidingen ten behoeve van den landbouw.
(Bladz. 29).

Deze moeten o.i. geheel worden weggelaten: wel moeten verschil-

lende grondsoorten, zooals de verslaggever opnoemt, leem, mergel, veen, enz. worden aangegeven, maar alleen uit een geologisch oogpunt. De landbouw kan daaruit wel voordeel trekken, maar daar de belangen van den landbouw ook nog door andere factoren worden beheerscht, moet in dit opzicht niet getracht worden de grondsoorten uit een landbouwkundig oogpunt te beschouwen en te onderzoeken.

Hoogte lijnen (Bladz. 29).

Hoogtelijnen zijn zeker voor een geologische kaart meestal gewenscht; maar om in weinig geaccidenteerd terrein, vooral in sommige streken, b.v. polderland, die lijnen op 1 M. verticalen afstand aan te geven zoude geheel onnoodige kosten vereischen. Ook in andere gronden zijn in veel omstandigheden hoogtelijnen voor een geologische karteering niet bepaald noodig. Waar zij vereischt worden en men die niet bezit, zullen zij moeten worden nagegaan; maar in het algemeen komt ons het aanbrengen van voldoend juiste hoogtelijnen te kostbaar voor; het zoude een uitbreiding van personeel noodig maken. Voor een groot deel zullen de hoogtecijfers op de Waterstaatskaart voldoende zijn; deze zijn veel juister dan de cijfers op de topografische kaart van de militaire verkenningen. De hoogtelijnen van deze zijn op de oudere topografische kaarten dikwijls zeer onjuist. De hoogtelijnen gevoegd bij het rapport omtrent de bevloeiingen, waaruit de dienst van de Rijksopsporing van delfstoffen ook reeds nut heeft getrokken, zijn afgeleid uit de waterstaatskaart.

Grondwater (Bladz. 30).

Kennis van grondwatertoestanden behoort o.i. in het algemeen niet bij de karteering van een geologische kaart tehuis. Houdt, zooals b.v. in Limburg, een bijzondere geologische toestand daarmede verband, dan kan dit vermeld worden, maar in het algemeen moet men bij de opname van de kaart zich niet met een onderzoek naar grondwatertoestanden bezig houden. Daartoe zouden dikwijls diepboringen noodig zijn, die wij uitsluiten; in veel gevallen zijn de veranderingen door menschenhand in de oppervlakte gebracht op de grondwaterbeweging van grooten invloed en dit behoort niet direct bij een geologische kaart tehuis terwijl de geologen daarvan ook dikwijls niet op de hoogte zijn. Voor kennis van grondwaterstanden zijn meestal zeer langdurige waarnemingen noodig, die niet passen in de opname van een geologische kaart.

Schaal (Bladz. 31).

Met den verslaggever komt ons een schaal van 1 à 50000 voldoende voor. De geheele kaart moet o.i. op dezelfde schaal worden gedrukt. Dat voor enkele deelen een grootere schaal noodig zal zijn is mogelijk, maar dan is waarschijnlijk nog een grooter schaal dan 1 à 25000 gewenscht. Die gedeelten behooren dan meer in afzonderlijke publicaties te huis.

Topografische onderdruk (Bladz. 31).

Dit punt moet o.i. aan het overleg van den hoofdleider met de inrichting waar de kaart gedrukt zal worden overgelaten worden.

Met hetgeen de verslaggever vermeld over de eischen, aan een nieuwe geologische kaart te stellen (Bladz. 19—29), kunnen wij ons in hoofdzaak vereenigen. Die eischen moeten echter, vooral wat de details betreft, aan den hoofdleider worden overgelaten; de ondervinding daarvan door de ambtenaren van de Rijksopsporing van delfstoffen opgedaan, zal daarvoor zeker gegevens aan de hand doen, welke waarschijnlijk juister zullen zijn dan die, welke uit het werk door de studenten voor deze proefkaart verricht kunnen afgeleid worden.

Wat de kaarten zelf betreft, vermeenen wij ons van beschouwingen te mogen onthouden; alleen zij opgemerkt dat naar onze meening het aantal te verrichten boringen in sommige terreinen, vooral in polderland, aanmerkelijk minder kan zijn.

Ten slotte vestigen wij de bijzondere aandacht op het feit dat thans, zooals ook reeds door den verslaggever wordt opgemerkt, bij het eventueel beginnen met de vervaardiging van een nieuwe geologische kaart zeer geschikt personeel van geologen, met dat werk vertrouwd, aanwezig is, terwijl dat in latere jaren allicht niet het geval zoude zijn.

Het verslag van den Hoogleeraar Grutterink voegen wij hierbij met de kaarten en verdere bescheiden van de proefkarteering n.l. een portefeuille met uitgewerkte kaarten, schaal 1 : 50000, een atlas van boorkaarten, schaal 1 : 25000 en een atlas met uitgewerkte kaarten, schaal 1 : 25000.

Uit die stukken blijkt het omvangrijke van den arbeid door de heeren Dr. Schroeder van der Kolk en Grutterink aan de proefkaarteering besteed. Tevens voegen wij hierbij een viertal exemplaren van een afdruk van genoemd verslag, waarin zijn weggelaten de opmerkingen betreffende de afzonderlijke kaarten.

In het voorgaande aan de Afdeeling nader hebbende toegelicht wat onze commissie, in zake een geologische kaart van Nederland heeft verricht en welke eischen zij aan een dusdanige kaart meent te moeten stellen, nemen wij de vrijheid ons te dezer zake tot de Afdeeling te wenden. Wij vermeenen dat wel bij iedereen de overtuiging zal bestaan dat het wenschelijk is dat Nederland evenals de omringende landen in het bezit kome van een geologische kaart, beantwoordend aan de eischen, die tegenwoordig aan zulk een kaart mogen worden gesteld, en achten daarom een nadere motiveering van de urgentie van de totstandkoming van een dergelijke kaart niet noodig. Alleen merken wij op dat ook meer en meer zich de behoefte doet gevoelen aan een centraal bureau voor geologie, zoowel voor de verzameling van gegevens, die nu dikwijls door het gemis van zoodanig bureau verloren gaan, als voor het verstrekken van gegevens en inlichtingen op geologisch gebied. Bij het instellen van een dienst voor de vervaardiging van een geologische kaart, zoude van zelf zoodanig bureau ontstaan.

Op grond van bovenstaande nemen wij de vrijheid aan de Afdeeling voor te stellen dat zij zich tot de Regeering wende met het verzoek tot het vervaardigen van een nieuwe geologische Kaart van Nederland, in den geest van dit schrijven, spoedig te besluiten en daartoe de noodige gelden bij de Staten-Generaal aan te vragen.

De Geologische Commissie
van de Kon. Academie van Wetenschappen.

C. Lely.
K. Martin.
G. A. F. Molengraaff.
H. E. de Bruyn,
Secretaris.

's-Gravenhage, 14 April 1914.

De vergadering betuigt hare instemming met dit schrijven, waarvan thans, op voorstel van den Voorzitter, een afschrift met een begeleidend schrijven namens de Afdeeling aan de Regeering zal worden gezonden.

Natuurkunde. — De Heer DU BOIS biedt eene mededeeling aan uit het BOSSCHA-Laboratorium: *„Nieuwe electromagneten, inzonderheid voor heelkundig en metallurgisch gebruik."*

Hefmagneten. De draagkracht van staalmagneten, indertijd door LOGEMAN en VAN WETTEREN tot vermaardheid gebracht, behoorde sinds lang tot de minder actueele onderwerpen. Thans treden echter tractie-electromagneten voor velerlei doeleinden weer meer op den voorgrond en worden in verschillenden vorm vooral in het laad-, transport en stuwadoorsbedrijf veel meer toegepast dan men wel vermoedt.

Men kan over 't algemeen aannemen dat voor dergelijke magneten met ankers op zeer geringen afstand de bekende wet van MAXWELL, die $\mathfrak{B}^2/8\pi$ als maatstaf voor de draagkracht per eenheids-doorsnede van den vrijwel gesloten magnetischen kring stelt, geldig is; de Heer TAYLOR JONES heeft dit destijds in het BOSSCHA-Laboratorium experimenteel volmaakt kunnen bevestigen. De magnetische balans berust als meetinstrument op deze wet; ook worden electromagnetische remmen volgens dit beginsel meer en meer gebruikt.

Veldmagneten zijn voor allerlei wetenschappelijke en technische doeleinden van meer belang. Met een der in deze verslagen[1]) beschreven halfring-magneten van 350 Kg. verkreeg ik in een nog zeer bruikbaar interferrum van $3 \times 0,5$ m.M. een uniform veld van 59 Kilogauss, met betrekkelijk gering Kilowattverbruik. Met een cryomagnetische „immersie-armatuur" in vloeibaar gas van lage temperatuur 45 Kgs. Met het 4 malen zwaardere model van ca. 1400 Kg. kan men cet. par. niet veel meer dan 10 °/₀ toeneming verwachten, derhalve resp. 65 en 50 Kilogauss. Deze velden werden tot nu toe evenmin overtroffen als vroeger de Haarlemsche magneten; voor het onderzoek van tal van hoogst belangrijke vraagstukken worden zij beslist vereischt.

Intusschen is het met het oog op deze zoo geringe versterking toch wel de vraag of een verdere vergrooting voldoende gewettigd zou zijn; immers waar het gewicht met de 3e macht der afmeting tot in het reusachtige en onhandelbare toeneemt, stijgt het veld voor een gegeven interferrum slechts logarithmisch, d.w.z. op zeer ongunstige wijze. Men verkrijgt dus enkel voor een gegeven veld een grooter interferrum; of dit gemak de hooge kosten wettigt, die allengs die van een gemiddelden laboratoriums-inventaris beginnen te overtreffen, lijkt eenigszins problematiek.

[1]) H. DU BOIS, Versl. Afd. Nat. **18** p. 118, 1909; **19** p. 397, 1910.

De verkregen uitkomsten zijn naast de door mij steeds bepleite concentratie der ampèrewindingen om en bij het interferrum te danken aan een zorgvuldige berekening en uitvoering der onderdeelen; de aan de Akademie medegedeelde theorie der poolarmaturen [1]) droeg het hare daartoe bij.

Darmmagneten. Incidenteel werden daarbij tevens de formules en daaruit de optimumvorm voor attractorische armaturen bepaald; de aantrekking van *verzadigde* ferromagnetische lichaampjes is een maximum voor kegels van 39°14′ halven tophoek of prisma's van 30°; bij *onverzadigde* ferromagnetische of wel *paramagnetische* stoffen bedragen deze hoeken respectievelijk 42°11′ en 32°8′. Volgens het beginsel van FARADAY en KELVIN wordt zij voor de eerste [tweede] groep bepaald door de gradiënt van de eerste [tweede] macht der veldintensiteit $\mathfrak{H}$.

Nu werd onlangs door den Heer PAYR [2]) voorgesteld eene magnetische diagnose, prophylaxis en therapie van peritoneale adhaesies en dergelijke afwijkingen te beproeven. Daartoe wordt per os of per rectum voor een ferromagnetischen darminhoud gezorgd en dan van buiten een magnetische kracht uitgeoefend zonder een, steeds min of meer gevaarlijke, buikoperatie. Gaarne voldeed ik aan het verzoek van dien welbekenden chirurg om mede te werken tot eene technisch bruikbare oplossing van dit eigenaardige *attractie*-probleem; genoemde armaturentheorie wordt voor een rationeele behandeling daarvan beslist vereischt. Karakteristiek is het bestaan eener indifferente tusschenzone, de buikwand, en de eisch om eerst daarachter groote krachten te doen optreden.

Het gewone model heeft een kern van hooge permeabiliteit (12 cM. dik, 40 cM. lang), aan het eene einde concaaf, zich aanpassende aan den gemiddelden lichaamsvorm. Voor een bolsegment-armatuur heb ik vroeger $\mathfrak{H}$, $\partial \mathfrak{H}/\partial x$ en $\partial^2 \mathfrak{H}/\partial x^2$ op de x-as loc. cit. berekend, evenals voor het geval eener concave omwentelingsparaboloïde. Hier blijkt dat het veld eerst op zekeren afstand een maximum bereikt; in dit „neutrale" punt is de gradiënt en derhalve de aantrekking nul; ze neemt dan eerst toe om een maximum te doorloopen en dan geleidelijk af te nemen. Deze veldverdeeling wordt nog begunstigd door de hoogere magnetisatie aan den omtrek van de kern, vergeleken met die in het midden, die den toestand doet gelijken op den bij holle kernen voorkomenden. Aanvankelijk werd zelfs een kern met konische boring gebruikt terwille eener mogelijke radiologische door-

[1]) H. DU BOIS, Versl. Afd. Nat. **21** p. 355, 1912.

[2]) E. PAYR, Münch. med. Wochenschr. **60** p. 2601, 1913.

straling, die later praktisch onnoodig bleek. Het vullen daarvan met hooger permeabel materiaal zoude het bedoelde verschijnsel desnoods kunnen doen opheffen. Het is juist in het onderhavige geval echter gewenscht; immers de aantrekking wil men slechts uitoefenen binnen de buikholte, niet in den buikwand, die individueel varieert van 2 cM. tot 10 cM. en somtijds nog meer. Aan het tegenovergestelde einde wordt de kern geleidelijk dikker en verloopt in een opgelegde wrong of flens, berekend teneinde den magnetischen weerstand aldaar te verminderen; de tegenwerking van deze pool t. o. v. de werking van de gebruikspool kan worden verwaarloosd.

De klossen zijn gewikkeld met geëmailleerden koperdraad of geoxydeerden vierkanten aluminiumdraad, waarvan de dikte trapsgewijze toeneemt van de gebruikspool naar het andere uiteinde. Dit bij galvanometers bekende beginsel heb ik reeds bij de halfringmagneten eenigszins toegepast; het verhoogde effect der „poolwindingen" brengt van zelve een grootere verwarming mede, die desnoods door watercirculatie kan worden getemperd; dit bleek tot nu toe overbodig, te meer daar al te koud ijzer somtijds wel ongewenschte vasomotorische reflexen bij den patiënt veroorzaakt. De voorflens der klossen is kegelvormig, ten einde oog en hand van den operateur niet in den weg te staan; zij kan ter wille der afkoeling met een gegolfden randradiator worden voorzien. Het gebruik van wisselstroom is minder aan te bevelen; een pulseerenden stroom verkrijgt men door periodieke kortsluiting van den magneet, waarbij een niet inductieve weerstand voorgeschakeld blijft. De relaxatietijd bedraagt eenige seconden; door enkel de poolklos in te schakelen kan men dien tot op enkele tienden eener seconde verminderen. Bij veelvuldig gebruik van pulsaties is eene samenstelling van de kern uit reepen aan te bevelen.

Teneinde het gewicht zooveel doenlijk te beperken is het raadzaam de kern slechts op $^3/_4$ tot $^4/_5$ te verzadigen. Men verkrijgt een minimum totaalgewicht voor een verhouding lengte: middellijn[1]) tusschen 3 en 4; ook het wattverbruik is dan slechts weinig hooger dan het denkbare minimum; het bedraagt hoogstens 4 K.-watt, voor de meeste operaties aanmerkelijk minder; met het oog op hun korten duur is het K.-wattuur-verbruik slechts zeer luttel. De magneet weegt omstreeks 100 K.g. en hangt aan een soort kraan boven de operatietafel, indiervoege dat de zes vrijheidsgraden beschikbaar blijven, t.w. verplaatsing langs en draaiing om de verticaal, alsmede twee horizontale assen evenwijdig met en loodrecht op het

[1]) Met gebruikmaking der ontmagnetiseeringsfactoren, voor korte kernen bepaald door S. P. Thompson & E. W. Moss, Proc. Phys. Soc. Lond. **21** p. 622, 1909.

lichaam van den patiënt; aan de rugzijde bevindt zich de RÖNTGEN-buis, zoover mogelijk onder den magneet, teneinde diens werking op de kathodenstralen te verminderen [1]). In sommige gevallen kan de patiënt ook wel staande behandeld worden, hetgeen veel eenvoudiger is.

Diepliggende ingewanden (7 — 20 c. M. onder de opperhuid) worden zonder poolschoenen behandeld. Op korteren afstand daarentegen maakt men gebruik van de volgende, vervaardigd uit hoogverzadigd materiaal, desnoods ferrocobalt, gepolijst en vernikkeld.

1°. Een „trekpool" in den vorm van een afgeknotten kegel met 40° halven tophoek; de sterkste aantrekking heerscht in de spits van het kegelvlak; hiermede concentreert men den darminhoud op de gewenschte plaats en trekt dien naar den magneet.

2°. Een prismatische pool met 32° halven tophoek voor de behandeling van langere darmgedeelten.

3°. Een onsymmetrische hoefvormige „sleeppool" ter uitoefening van krachten evenwijdig met den buikwand. Uitgaande van het bovengenoemde beginsel bleek dat men hier een maximum gradiënt van $\mathfrak{H}^2$ verkrijgt mits het smalle poolvlak een hoek $\alpha = 65° 54' = \text{arctg} \sqrt{5}$ vormt met de trekrichting, bij een zeer lang prisma $\alpha = 60° = \text{arctg} \sqrt{3}$; hierdoor laat zich de gunstigste gedaante van den poolschoen bepalen in aansluiting aan den cylindrischen kern.

Voor speciale doeleinden kunnen nog andere poolschoenen van allerlei vorm worden ontworpen.

De hier bedoelde krachten placht men wel met behulp van ijzeren proefbolletjes te meten; dan bedraagt de krachtkomponente F_x, wanneer v het volume, r den straal voorstelt en er van verzadiging nog geen sprake is

$$F_x = \frac{3}{4\pi} v \mathfrak{H} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x} = \frac{r^3}{2} \frac{\partial \mathfrak{H}^2}{\partial x},$$

geheel onafhankelijk van den aard van het materiaal, mits dit niet al te zwak ferromagnetisch is. Die kracht, thans uitgedrukt als veelvoud van het gewicht G van het bolletje, zal dan grooter zijn naarmate zijn dichtheid kleiner is; de waarde $F_x/G = 1$ komt overeen met het geval dat het bolletje op zekeren afstand onder den magneet nog juist gedragen wordt. In verband hiermede werden bolletjes van magnetiet ($F_3 O_4$ = ferroferriet = ferr. oxyd. oxydulat. nigrum.)

[1]) De RÖNTGEN-buis wordt door den voet van den operateur bewogen. De afwijking van den kathodenstroom is evenredig met diens sterkte, de veldsterkte ter plaatse en den sinus van den hoek tusschen beide; men trachte de drie factoren geringe waarden toe te kennen. Het pantseren der RÖNTGEN-buis verdient eveneens overweging, stuit echter op bezwaren door het overspringen van vonken; in sommige gevallen is het aanbrengen eener compensatieklos in de nabijheid der kathodenstralen aan te bevelen.

vervaardigd die geheel aan de verwachting beantwoordden; het beste voldoen pillen van 1 c.M. middellijn uit F_3O_4-poeder met weinig kleefstof en een licht neutraal poeder gemengd; deze werden bij de metingen meestal als proefbolletjes gebruikt. Deze aan magnetische eischen voldoende stof is nu ook clinisch in alle opzichten aan te bevelen; zij is niet vergiftig, zeer bestendig, roest niet, veroorzaakt geen waterstof-ontwikkeling, wordt niet geresorbeerd en prikkelt het darmslijmvlies niet noemenswaardig. Zij geeft goede Röntgen-contrasten, ook zonder toevoeging ván eenig bismuthcarbonaat en voldoet beter dan ferrum reduct. pulveris.; zij vormt het hoofdbestanddeel der als maaltijd of wel per anum toe te dienen emulsies, waarvan de recepten in de practijk varieeren. Hierover alsmede over de zeer bevredigende heelkundige resultaten behoeft hier niet te worden uitgewijd en kan ik mij tot het volgende bepalen [1]).

De gestelde eischen werden vervuld en zelfs overtroffen. De met een aantal patiënten verkregen praktijk leidde tot een betrouwbare diagnose der normale of abnorme bewegelijkheid der ingewanden alsmede van darmadhaesies en hunne juiste plaats. Hunne voorzichtige uitrekking en opheffing, hetzij in het stadium der fibrineuze aankleving, of zelfs later bij blijvende vergroeiing gelukte in vele gevallen; uiteraard kan een afdoende statistiek der verkregen uitkomsten eerst later worden opgemaakt Op de ligging van het darmkanaal of van bepaalde gedeelten er van kan een zeer groote invloed worden uitgeoefend; zulk eene locomotie werkt in hooge mate op de peristaltiek; vooral komt hierbij in aanmerking de toepassing van pulseerende magnetische velden van kleinere of grootere freqnentie, tot ongeveer 10 per seconde, en van verschillenden vorm der pulsatiekromme.

Een onderwerp van nader onderzoek vormen thans nog o.a. de versnelde of vertraagde verplaatsing van den darminhoud met ferromagnetische bestanddeelen; het inleiden hiervan binnen anders niet bereikbare diepere deelen, in het bijzonder in den appendix met het oog op de radiologische diagnose; de draaiing en losmaking van dooreengestrengelde darmlissen. De voordeelen der methode zijn vooral gelegen in hare localisatie op een bepaald darmgedeelte en t. o. v. de richting der uit te voeren beweging; alsmede in de gemakkelijk te doseeren inwerking door regeling van poolafstand en stroomsterkte en in de gelijktijdige radiologische controle.

Teneinde een beeld van de veldverdeeling voor verschillende afstanden en stroomsterkten te verkrijgen werd deze met of zonder poolschoenen door ijzervijlsel gefixeerd en zoo noodig met behulp

[1]) Verg. overigens E. Payr, Ber. D. chirurg. Congres, Berlin April 1914.

van een geijkt proefklosje gemeten. Van uit het concave poolfront op de as voortgaande ontmoet men eerst een veldminimum, daarop een maximum. Theoretisch beantwoorden daaraan een dwarsmaximum resp, dwarsminimum, alsmede een labiel resp. stabiel nulpunt van aantrekking; dit laat zich gemakkelijk bevestigen met een proefbolletje in een axiale glazen buis; het blijft in laatstgenoemd punt hangen. Met een vlak poolfront doen zich deze singulariteiten niet voor.

De aantrekking van een aantal proefbolletjes of pillen werd met een veerbalans onder verschillende omstandigheden gemeten; haar maximum ligt op 4 tot 5 c.M. afstand en bedraagt tot het 25-voudige gewicht toe, de grootste „draagafstand" is 22 c.M., voor proefcylinders nog meer. Voor den ronden trekpool ligt het maximum op 2 tot 3 c.M. en bedraagt het 50-voudig gewicht; op meer dan 7 c.M. afstand wordt de aantrekking minder dan die zonder poolschoen. De klossen zijn zoo ingericht dat hunne door het kwadraat van den stroom bepaalde electrodynamische „zuiging" op de proefbolletjes aanmerkelijk bijdraagt tot de totale kracht. Met de sleeppool verkrijgt men een transversale trekkracht tot het 25-voudig gewicht toe op een afstand van 2,5 c.M.

Al bleek voor het beoogde doel het beschreven model voorloopig meer dan voldoende, zoo is het toch van belang de eigenschappen van een gelijkvormig vergroot, resp. verkleind, toestel na te gaan. Bij n-voudige lineaire afmetingen immers varieert het ijzergewicht als n^3, het kopergewicht als n^3 (of n^2, al naarmate de bewikkeling), het kilowattverbruik als n (of resp. n^2), de aantrekking van onverzadigde stoffen op gegeven afstand echter bijna als n^4. Deze laatste 4e (feitelijk ongeveer 3,7e) macht werkt blijkbaar uiterst gunstig, vooral vergeleken met de boven vermelde zoo bijzonder oneconomische logarithmische progressie bij veldmagneten. Men kan veilig voorspellen dat men vrijwel elke noodige kracht zal kunnen voortbrengen met magneten die nog niet onhandelbaar worden en waarvan de kosten in dit geval te minder zullen tellen, waar toch leven en gezondheid van de patienten op het spel kunnen staan.

Extractiemagneten. Men kan er zoodoende aan denken opzettelijk in lichaamsholten of wonden gebrachte ferromagnetische sonden voort te bewegen of ongewenschte stukken te extraheeren, b.v. stalen kogelmantels, afgebroken naalden of injectiespuiten en allerlei ijzeren of nikkelen voorwerpen, die de ongevallen-chirurgie dagelijks aantreft.

Verder is een werking denkbaar op andere, minder weeke organen dan de ingewanden. Van oudsher is bekend dat alle weefsels diamagnetisch zijn; reeds Faraday toonde aan dat dit ook met bloed het geval is; de ijzeratomen in het haemoglobine zijn zóó gebonden dat

geen paramagnetisme meer optreedt, evenmin trouwens als in geel bloedloogzout; Plücker[1]) liet de roode bloedbolletjes door een magneet t. o. v. het serum afstooten. Intusschen kan ook de beweging van diamagnetische vloeistoffen door buizen en het druppelen daaruit onder bepaalde omstandigheden den invloed ondergaan van zeer sterke velden[2]).

Stelt men $n < 1$ dan vindt men onmiddellijk het effect van het verminderen der afmetingen; dat is vooral van belang bij de constructie der veel gebruikte oogmagneten, die zich op grond der bovenstaande berekeningen en ervaringen eveneens laten verbeteren; de grootste afstand bedraagt hier slechts 2,5 cM.

Ertsseparatoren vinden sinds geruimen tijd eene toepassing in de metallurgie tot het scheiden van onmagnetisch en ferromagnetisch of ook wel slechts paramagnetisch ertsgruis langs droogen of natten weg. Deze toestellen vertoonen de meest uiteenloopende inrichting; essentieel en gemeenschappelijk is voor bijna alle echter het magnetisch hoofdorgaan, nl. min of meer fijngeribde poolarmaturen; het optimumprofiel voor een bepaalde gemiddelde korrelgrootte van het gruis laat zich met behulp van bovengenoemde theorie bepalen, uitgaande van den halven prismatischen hoek tusschen 30° en 32°8′.

Hydrostatica. — De Heer Korteweg spreekt, naar aanleiding der door Dr. P. Brandsen verkregen uitkomsten over: „*De verschillende wijzen van drijven van een homogenen kubus*".

Dit vraagstuk, welks behandeling, hoe eenvoudig het schijne, groote moeilijkheden aanbiedt, is onlangs door Dr. P. Brandsen tot volledige oplossing gebracht.

Bepaalt men zich tot de gevallen waarin het soortelijk gewicht van den kubus minder dan de helft van dat der vloeistof bedraagt (hetgeen geoorloofd is omdat de andere gevallen daaruit door omwisseling van het bovendrijvende en ondergedompelde gedeelte kunnen worden afgeleid), dan blijken vier wijzen van stabiel drijven mogelijk.

Bij de *eerste* staan vier der ribben vertikaal. Zij kan verkregen worden voor soortelijke gewichten, uitgedrukt in dat der vloeistof, kleiner dan $\frac{1}{2} - \frac{1}{6}\sqrt{3} = 0{,}211\ldots$ Voor die kleiner dan $\frac{1}{6} = 0{,}166\ldots$ is zij de éénig mogelijke.

Bij de *tweede* wijze zijn twee der zijvlakken vertikaal, maar de er op liggende ribben staan scheef. De niveau-doorsnede is derhalve

[1]) A. Plücker, Pogg. Ann. **73** p. 576, 1848.

[2]) O. Liebknecht en A P. Wills, Ann. d. Phys. **1** p. 183, 1900. W. J. de Haas en P. Drapier, Ann. d. Phys. **42** p. 677, 1913.

een rechthoek. Deze wijze van drijven is mogelijk tusschen de soortelijke gewichten 0,211 . . . en 0,25.

Bij de *derde* wijze is de lichaamsdiagonaal van den kubus vertikaal, en de niveau-doorsnede een zeshoek. Zij is mogelijk tusschen de grenzen $\frac{1}{6}$ en $\frac{5}{6}$ van het soortelijk gewicht. Voor de grenzen zelf is de kubus zoo ver opgeheven of ingedompeld dat de niveau-doorsnede loodrecht op de lichaams-diagonaal juist in een driehoek is overgegaan. Die grensstanden zelf zijn reeds instabiel; die instabiliteit treedt dus juist daar op waar voor soortelijke gewichten $< \frac{1}{6}$ eene zeshoekige doorsnede wegens de wet van ARCHIMEDES onmogelijk wordt.

Deze wijze van drijven is, waarschijnlijk voor het eerst, aangegeven in de „Mathematical gazette" van Dec. 1908, Vol. 4, p. 338, Math. note N°. 285, in welke noot echter de tweede en de nu volgende vierde wijze in het geheel niet ter sprake komt.

Bij de *vierde* wijze van drijven neemt een der vlakken gaande door twee overstaande aan elkander evenwijdige ribben den vertikalen stand aan. Daarbij is de eene dier ribben gedeeltelijk ondergedompeld, de andere daarentegen bevindt zich geheel buiten de vloeistof. Ten gevolge daarvan is de niveau-doorsnede een vijfhoek die de doorsnede met het zoo even genoemde vlak tot symmetrie as bezit.

Zulk „vijfhoekig" drijven kan echter slechts tusschen nauwe grenzen der dichtheid optreden, namelijk tusschen de dichtheden 0,226 . . . en 0,24 . . .

Opmerking verdient dat alleen de eerste en tweede stand geleidelijk aan elkaar aansluiten; voorts dat een geheel scheef drijven, waarbij noch een der zijvlakken, noch een der diagonaalvlakken, noch de lichaamsdiagonaal den loodrechten stand inneemt, niet optreden kan.

Het met zekerheid uitsluiten van zulke gevallen vormde een der grootste moeilijkheden die aan het probleem verbonden waren.

Verder blijkt dat tusschen bepaalde grenzen der densiteit meerdere mogelijkheden van drijven, tot drie toe, aanwezig zijn.

Beneden 0,166 . . . is de *eerste* wijze, de eenig mogelijke.

Van 0,166 . . . tot 0,211 . . . de *eerste* en *derde*.

Van 0,211 . . . tot 0,226 . . . de *tweede* en *derde*.

Van 0,226 . . . tot 0,24 . . ., de grenzen van het vijfhoekig drijven, de *tweede*, *derde* en *vierde*.

Van 0,24 . . . tot 0,25 de *tweede* en *derde*.

Tusschen 0,25 en 0,5 alleen de *derde*.

Strikt genomen zou aan deze wijzen van drijven nog moeten worden toegevoegd eene waarbij een der diagonaalvlakken met den vloeistofspiegel samenvalt en het soortelijk gewicht derhalve juist 0,5 bedraagt. Inderdaad is door Dr. BRANDSEN aangetoond dat in dit geval stabiliteit bestaat. Bij de geringste wijziging van het soortelijk gewicht worden echter de aangrenzende evenwichtsstanden labiel d.w.z. die welke onstaan door den kubus een weinig op te heffen of neer te drukken op zoodanige wijze, dat bedoeld diagonaalvlak met het niveau-vlak evenwijdig blijft.

Een opstel van de hand van Dr. BRANDSEN waarin de boven geschetste uitkomsten worden uiteengezet en bewezen zal verschijnen in het Nieuw Archief voor Wiskunde.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt een mededeeling aan: *„Over de breedte van spectraallijnen"*.

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen.)

Natuurkunde. De Heer HAGA doet eene mededeeling namens Mej. H. J. FOLMER over: *„Een nieuwe electrometer, in 't bijzonder ingericht voor radio-actieve onderzoekingen"*. (Mededeeling I).

Inleiding.

Bij het zoeken naar eene nauwkeurige methode voor het meten van lucht-ionisatie, radio-actieve straling der elementen, enz., onderzoekingen dus, waarbij het aankomt op het meten van zeer zwakke electrische stroomen, kwam het me voor, dat er voor dergelijke radio-actieve metingen nog behoefte bestaat aan een electrometer, die, behalve eene groote stroomgevoeligheid te bezitten, zeer zwakke stroomen ook met nauwkeurigheid zal kunnen meten.

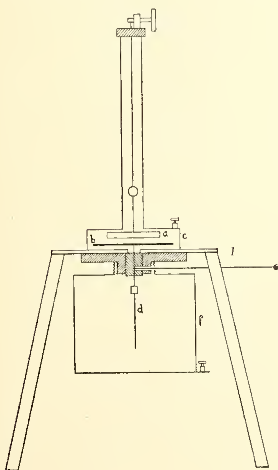
Wat n.l. genoemde voorwaarden betreft, aan de laatste hiervan wordt beantwoord door den electroscoop van C. T. R. WILSON (van het eigenlijke bladelectroscoop-type), die deze gunstige omstandigheid juist ontleent aan den eenvoud van het stelsel; deze toch maakt het mogelijk, om de ionisatie, die men wil meten, te doen ontstaan in de lucht in den toestel zelf aanwezig, verbindingsdraden en daarmee tevens electrostatische of andere invloeden te vermijden, terwijl de storing, door isolatoren veroorzaakt, zich slechts tot die van één enkelen beperkt. Dit is dan ook, naar ik meen, de reden,

dat deze electroscoop voor verschillende fijne metingen in 't algemeen wordt verkozen boven b.v. een gevoeligen DOLEZALEK-electrometer, die deze voordeelen mist, niettegenstaande de stroomgevoeligheid zooveel geringer uitvalt dan bij den laatstgenoemden; hierdoor zullen b.v. *plotselinge veranderingen* in de lucht-ionisatie, gelijk toch vele onderzoekers meenen dat er bestaan, met het gebruik van den electroscoop niet duidelijk aan het licht kunnen treden; ook zullen metingen van zwakke stroomen tijdroovend zijn.

Dit nu heeft mij er toe geleid, een electrometer samen te stellen, waarvan ik het principe en de werkingswijze hier laat volgen, en die mijns inziens aan de besproken behoefte kan voldoen. Uit de hiermee verkregen resultaten is n.l. gebleken, hoe met dezen toestel stroomen, behalve zeer nauwkeurig, daarbij tevens zeer gevoelig kunnen worden gemeten; het komt me dan ook voor, dat om deze redenen de toestel zeer geschikt zal kunnen zijn voor verschillende fijne radio-actieve onderzoekingen, zooals dit ook door de ervaring werd bevestigd.

Beschrijving van het principe van den toestel.

In de figuur vindt men eene schematische voorstelling van de inrichting weergegeven; [1]) de toestel bestaat uit:



twee afzonderlijke ruimten, n.l. de meetruimte *c*: een koperen platten cylinder, en de ionisatie-ruimte *f*: een koperen cylinder van ± 1000 c.M.³ inhoud; beide cylinders zijn door eboniet van elkaar geïsoleerd.

In de meetruimte bevindt zich de metalen naald *b*, in 't midden gedragen door eene tweede metalen naald *d*, die door barnsteen is geisoleerd; $b+d$ tezamen vormen den geleider, die door den ionisatiestroom wordt opgeladen.

In *c* bevindt zich tevens, enkele m.M. boven *b*, het zeer dunne aluminiumreepje *a*, bevestigd aan eene dunne metalen stift met spiegel, die opgehangen is aan

1) Eene nauwkeurige beschrijving van den toestel zal in eene 2de mededeeling volgen.

een Wollastondraad, welke aan een door eboniet geïsoleerden torsiekop is bevestigd.

Door eene boring in het barnsteen kan eene stift *l* in aanraking worden gebracht met de naald *d*.

Op deze wijze kunnen dus *a*, $b + d$, *c* en *f* afzonderlijk in geleidend verband met eene accumulatorenbatterij of met de aarde worden gebracht; *c* rust op eene grondplaat, waaraan pooten zijn bevestigd, die den toestel dragen.

Het laden van het stelsel vóór het gebruik.

In het volgende zal worden nagegaan, en wel uit den loop der krachtlijnen, welke toestand, en hoe deze ontstaat in de ruimte *c*, wanneer het stelsel in den geladen toestand wordt gebracht; de benedencylinder *f* komt hierbij minder in aanmerking, daar deze niet tot het eigenlijk metende stelsel behoort.

De ladingsmethode is nu hierop gebaseerd, dat de twee naalden *a* en *b*, die, bij ongetordeerden stand van *a* een zekeren hoek met elkaar vormen, stellen wij van b.v. 30°, dezen stand *nog* ten opzichte van elkaar zullen bezitten, wanneer het stelsel in den *geladen* toestand verkeert, in welk laatste geval dan echter krachtlijnen loopen tusschen de verschillende geleiders.

Men begint met *a* tot eene standvastige potentiaalwaarde te laden, stel b. v. tot + 20 volt, daarbij *b* en *c* nog op potentiaal 0 volt houdende. Denkt men zich voor de eenvoudigheid eerst den toestand, gelijk deze zou zijn zonder de aanwezigheid van *b*, dan zou de krachtlijnenloop de volgende zijn: krachtlijnen zouden uitgaan van *a*, en eindigen op den bodem, de wanden en den deksel van *c*; wegens den ongelijken afstand echter van *a* tot die verschillende gedeelten van *c*, zou het potentiaalverval per lengte-eenheid of de electrische kracht, dus ook de dichtheid der krachtlijnen, of wel de grootte der langs die krachtlijnen gerichte spanningen in de ruimte rondom *a* van zeer ongelijke waarde zijn; hoe groot echter ook de hierin bestaande variatie in verschillende richting zou bedragen, toch zou er volledige symmetrie heerschen in den krachtlijnenloop ten opzichte van het verticale vlak, waarin de naald zelf is gelegen. Door de aanwezigheid van *b* echter wordt deze symmetrie op de volgende wijze verstoord:

1) De krachtlijnen van *a* uit gaande in de richting van *b*, zullen nu niet op *c*, maar op *b* eindigen; tevens worden deze, door hunne korter geworden lengte, dus door grooter geworden electrische kracht, daar ter plaatse, *dichter* dan voorheen.

2) Er zal ombuiging van krachtlijnen plaats vinden: enkele krachtlijnen n.l., die, zonder invloed van *b* te ondervinden, op zijde van

b, van *a* naar *c* zouden loopen, zullen onder den invloed van *b* overgaan in krachtlijnen van *a* naar *b*.

Deze storing van *b* zal ten gevolge hebben het ontstaan van een resulteerend electro-statisch koppel, aangrijpende op die helften van de zijvlakken van *a*, die gericht zijn naar den kant van den scherpen hoek tusschen *a* en *b*, zoodat de hoek der naalden, door de daardoor teweeggebrachte draaing van *a*, een zoodanige zal worden, dat het ontstane torsiekoppel van den ophangdraad evenwicht zal maken met het electro-statische richtkoppel.

Om *a* nu weer tot den ongetordeerden stand terug te doen keeren, wordt *c* tot eene negatieve potentiaalwaarde geladen, hetgeen de gewenschte verandering ten gevolge heeft; immers

1) zal dan de dichtheid der krachtlijnen tusschen *a* en *c* toenemen, hetgeen eene geringere krachtlijnenverandering veroorzaakt op die helften van de zijvlakken van *a*, die gericht zijn naar den kant van den scherpen hoek tusschen *a* en *b*;

2) zullen enkele krachtlijnen tusschen *a* en *b* afbuigen en krachtlijnen tusschen *a* en *c* worden.

Door deze verandering zal, bij eene voldoende negatieve potentiaalwaarde van *c*, het bovengenoemde electro-statisch resulteerend koppel gelijk nul worden. De krachtlijnenloop is nu weer méér symmetrisch (natuurlijk niet volkomen) geworden, terwijl *a* tot den ongetordeerden stand terugdraait.

Op deze wijze is b. v. een ladingstoestand gerealiseerd voor: $a = +20$ V, $b = 0$ V, $c = -3$ V.

Voor de eenvoudigheid werd voor de potentiaalwaarde van *c* een geheel getal genomen, hetgeen ten gevolge heeft, dat bij den genoemden toestand niet *volkomen* de ongetordeerde stand der naalden bestaat.

Meetmethode voor ionisatiestroomen.

In den ionisatiecylinder *f* wordt op den bodem eene hoeveelheid radioactieve stof geplaatst; het stelsel wordt geladen tot den toestand: + 20 V, 0 V, − 3 V; *f* wordt daarbij op eene potentiaalwaarde gebracht, afhankelijk van de te meten stroomsterkte. Terwijl nu *a*, *c* en *f* hunne potentiaalwaarden handhaven, wordt *b*, door het contact met *l* te verbreken, geïsoleerd; de gevormde ionen, stellen we de positieve, zullen dan *b* opladen tot steeds hoogere potentiaalwaarde, met dit gevolg, dat het aantal krachtlijnen tusschen *a* en *b* zal gaan afnemen en een koppel ontstaan zal, waardoor de naalden zich langzamerhand van elkaar zullen verwijderen, en wel des te sneller, naarmate de stroom sterker is. (Op bijzonderheden van de beweging wordt teruggekomen).

Beschouwing.

Uit deze inrichting van den electrometer blijkt, hoe hierin de te voren genoemde voordeelen van den WILSON-electroscoop zijn verwezenlijkt; in de ruimte f n.l. wordt aan de naald $b+d$ *direct* de ionisatiestroom toegevoerd, terwijl deze naald uitstekend is geïsoleerd door één enkel stukje barnsteen. De afscheiding van ionisatieruimte en meetruimte heeft nog dit vóór, dat het metende stelsel niet wordt besmet met radio-actieve onzuiverheden, terwijl de ionisatiekamer en de stift d, die uitgenomen kan worden, voor zoover deze zich in f bevindt, gemakkelijk kunnen worden gereinigd.

Wat het eigenlijk *metende* stelsel betreft, zoo is het principe hiervan afwijkend van dat van den kwadrantelectrometer; het is n.l. juist zóó gekozen, dat de door den ionisatiestroom ontstane krachtlijnen *zooveel* mogelijk en in zoo *gunstig* mogelijken zin bijdragen tot het bewegingseffect van de naald a.

Dit is bij den kwadrantelectrometer niet het geval; immers het bewegingseffect wordt daarbij veroorzaakt door de krachtlijnen, die loopen tusschen de kwadranten en de randen van den vleugel, terwijl daarentegen de verticaalloopende krachtlijnen tusschen vleugel en kwadranten niets tot het bewegend effect bijdragen.

Mijns inziens zou het niet mogelijk zijn, om den kwadrantelectrometer zóó te wijzigen, dat men, het principe van de kwadranten behoudende, niet tevens vele krachtlijnen behoudt, die bij eene meting òf *geen* bewegingseffect geven, òf zelfs de beweging zullen *tegenwerken*. Van het laatste zou b.v. sprake zijn, wanneer men den vleugel zou vervangen door eene horizontaal geplaatste naald, waardoor natuurlijk wel een groot horizontaal oppervlak werd vermeden, maar nu daarentegen de ontstane krachtlijnen bij draaiing van de naald, op *twee* zijden van deze zouden aangrijpen. Het voordeel van den beschreven toestel is hierin gelegen, dat de krachtlijnen tusschen a en b, die bij ionisatie verandering ondergaan, slechts aan *ééne* zijde van het *vertikaal* geplaatst *reepje* hun oorsprong zullen nemen. Daardoor toch wordt het laatstgenoemde nadeel vermeden, terwijl tevens een groot schadelijk horizontaal oppervlak ontbreekt. Ik meen dan ook daardoor met den toestel eene gevoeligheid te hebben verkregen, grooter dan met een DOLEZALEK-electrometer bij dezelfde draaddikte mogelijk is.

Het realiseeren van eene grootere stroomgevoeligheid.

De gevoeligheid van den toestel bleek, bij het gelijkhouden van den ophangdraad, voor zeer groote variatie vatbaar te zijn, en wel door den ladingstoestand van het stelsel te veranderen, terwijl overigens de methode voor het laden en meten geheel dezelfde blijft.

Om het stelsel b.v. gevoeliger te maken laadt men *a* niet op + 20 V maar b.v. op + 32 V, om daarna *c* weer zóódanige negatieve potentiaalwaarde mee te deelen, dat *a* tot ongeveer den ongetordeerden stand is teruggedraaid. Ook de potentiaalwaarde van *c* zal hiervoor natuurlijk sterker negatief uitvallen dan voor den toestand (+ 20,0, − 3) V; de ladingstoestand zal dan b.v. worden: (+ 32,0, − 6) V.

Om in te zien, waardoor deze ladingswijziging grootere stroomgevoeligheid ten gevolge heeft, moet worden nagegaan: 1. *de verandering van de potentiaalgevoeligheid.* 2. *de verandering van de capaciteitsgrootte*; immers beide factoren tezamen bepalen de stroomgevoeligheid.

1. Deze is na te gaan uit de curven I, waarin voorbeelden van enkele ladingstoestanden zijn aangegeven; om de potentiaalgevoeligheid te onderzoeken, werd voor elken toestand afzonderlijk *b* telkens met 2 Volt

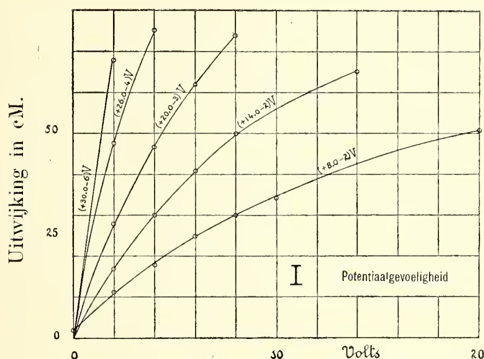


Fig. 1.

in potentiaalwaarde verhoogd. De toestand, zooals deze boven elke kromme is aangegeven, stelt steeds den begintoestand voor. Alle hier volgende metingen werden verricht met een voorloopigen toestel; de ophangdraad bestond in een Wollaston-draadje van 7 μ dik en 97 m.M. lengte, (Schaalafstand 1.5 M.)

Uit deze curven blijkt de grootere potentiaalgevoeligheid van het stelsel bij grooter potentiaalverschil tusschen *a* en *b*; bij den toestand (+ 32,0, − 6) V b. v. werd gevonden eene verplaatsing van bijna 700 m.M. voor 2 V potentiaalverhooging van *b*; bij (+ 8,0, −2) V bedroeg deze ± 500 m.M. voor 20 Volt. De toestand (+ 32,0, −6) V

stelt niet den *gevoeligsten* toestand voor, die kon worden verkregen.

De oorzaak dezer grootere potentiaalgevoeligheid is mijns inziens de volgende:

Wanneer *a* zich van *b* verwijdert, tengevolge van eene potentiaalverhooging van *b*, die door ladingtoevoer aan *b* wordt teweeggebracht, zal ten gevolge dezer *beweging* de negatieve influentielading op *b* verminderen, of wel de potentiaalwaarde van *b verlaagd* worden; immers een positief geladen lichaam (*a*) verwijdert zich van *b*. Hoe meer het potentiaalverschil tusschen *a* en *b* bedraagt, des te grooter zal voor bepaalden hoek ook de bedoelde potentiaalverlaging zijn; m.a.w. de potentiaalverhooging van *b*, vereischt voor eene verwijdering van *a* over bepaalden hoek, zal des te geringer zijn, of wel: de potentiaalgevoeligheid des te grooter. Hierbij komt, dat de bovengenoemde verandering van influentielading tevens nog vergrootend op de hoekverplaatsing inwerkt, een 2de reden dus voor grootere potentiaalgevoeligheid.

2) Uit het voorgaande volgt, dat grootere potentiaalgevoeligheid, op deze wijze verkregen, vergezeld moet gaan met eene grooter wordende capaciteit tevens; immers wanneer door een bepaalden ladingstoevoer aan *b*, bij een toestand met grooter potentiaalverschil tusschen *a* en *b*, tengevolge van de beweging van *a*, eene geringere potentiaalverhooging ontstaat, zal dit beteekenen eene grootere capaciteit voor *b*. Uit capaciteitsmetingen (methode Harms, Phys. ZS. 1904) blijkt dit ook; de capaciteit bij den toestand (+ 8,0, − 2) V bedroeg n.l. 5.2 e. s. eenheden; die bij den toestand (+ 20,0 − 3) V 6.0 e. s. eenheden. Beide waarden zijn het gemiddelde uit zeer vele bepalingen.

Wat de reden is, dat niettegenstaande deze vergrooting van capaciteit, de vermeerdering van potentiaalgevoeligheid daartegen meer dan opweegt, zal blijken uit de toepassing van de volgende capaciteitsbeschouwing:

Waar bij een electrometer de gevoeligheid voor stroom evenredig is met de potentiaalgevoeligheid, en tevens omgekeerd evenredig is met de capaciteitsgrootte, zoo volgt hieruit nog niet, dat de stroomgevoeligheid in een toestel het grootst zal zijn bij eene zoo gering mogelijke capaciteit en bij eene zoo groot mogelijke potentiaalgevoeligheid; immers laatstgenoemde grootheden zijn niet onafhankelijk van elkaar, zooals b.v. in het onder 2 gezegde duidelijk aan het licht treedt. Zoo acht ik dan ook niet geheel juist de uitspraak van Laborde, in zijne: Methodes de mesure, employées en radioactivité, page 66, waar deze zegt: „l'appareil le plus sensible aura une grande sensibilité aux Volts et une faible capacité"; in deze uitspraak wordt n.l. geene rekening gehouden met het bovengenoemde verband.

Tengevolge nu van de bestaande afhankelijkheid van capaciteit en potentiaalgevoeligheid, zal het toch kunnen gebeuren, en hier zal worden aangetoond, dat dit werkelijk geldt voor den besproken electrometer, dat het voordeel zal opleveren voor de stroomgevoeligheid, om de capaciteit niet zoo *gering mogelijk* te doen zijn, wanneer n.l. eene daarmee gelijktijdig grooter wordende potentiaalgevoeligheid het nadeel van die handelwijze meer dan compenseert.

Dat dit geval in den beschreven toestel zich voordoet, kan worden aangetoond door eerst na te gaan, waaruit de capaciteit van de naald $b + d$ eigenlijk bestaat. Deze capaciteit houdt in: capaciteit van het gedeelte *b*, die betrekking heeft op ontstane of verdwijnende krachtlijnen tegenover *a* of *c*, en capaciteit van *d*.

In deze capaciteit zou ik nu willen onderscheiden:

a. *nuttige capaciteit*, waarmee bedoeld wordt capaciteit, die op het bewegend effekt van *a* van invloed is;

b. *schadelijke capaciteit*, die dezen invloed mist, en dus werkelijk nadeel beteekent, omdat zij lading van den ionisatiestroom vastlegt, zonder deze aantoonbaar te doen zijn. Van de bovengenoemde capaciteit is nu enkel die van *b* tegenover *a* zeker bijna geheel nuttige capaciteit (zie nog hieronder); de overige is schadelijke.

En hierin ligt nu de oorzaak, waarom de toestand met grooter potentiaalverschil tusschen *a* en *b*, hoewel met grooter capaciteit gepaard gaande, toch grootere stroomgevoeligheid kan beteekenen; immers die capaciteitsvergrooting betreft hier de capaciteit van *b* tegenover *a*; deze wordt vergroot, dus de nuttige capaciteit van *b* wordt vergroot; hoe grooter nu de verhouding is van nuttige tot schadelijke capaciteit, des te grooter dus de stroomgevoeligheid.

Wat overigens nog de grootte van de schadelijke capaciteit in den toestel betreft, moge het volgende worden opgemerkt:

1) De schadelijke capaciteit van *d* tegenover *f* zal niet van grooten invloed zijn; immers de afstand tot *f* is groot.

2) Tot nu toe werden niet in aanmerking genomen de krachtlijnen, die van den beneden*rand* van *a* uitgaan, of wel van de *achterzijde* van *a*, en rustende op *b*, die toch schadelijke capaciteit vertegenwoordigen. Deze invloed zal zich bij het midden der naald iets doen gelden, maar daar weinig effekt hebben op de beweging.

3) Over de grootte van de schadelijke capaciteit tusschen *b* en *c* valt moeilijk iets te zeggen.

In elk geval zal uit het volgende nog blijken, hoe voor *zeer gevoelige* toestanden de totale invloed van de schadelijke capaciteit bijna kan wegvallen.

Bij den kwadrantelectrometer daarentegen, betreft de schadelijke

capaciteit die van groote oppervlakten tegenover een zeer dichtbijzijnden metalen vleugel.

Alvorens door het meedeelen van verkregen resultaten het voorgaande omtrent die grootere stroomgevoeligheid bij grootere potentiaalverschillen tusschen *a* en *b* te bevestigen, nog eene enkele bijzonderheid over de bewegingswijze der naald tijdens de stroommeting.

Wijze van naaldbeweging bij stroommeting:

Wanneer de naald *b* van potentiaalwaarde 0 V af wordt opgeladen door een ionisatiestroom, het potentiaalverschil tusschen *a* en *b* dus afneemt, zal *a* zich van *b* gaan verwijderen; dientengevolge zal door de spiegelreflectie eene beweging van de schaalverdeeling onder den kruisdraad door plaats hebben, welke echter niet eenparig zal zijn; immers voor de verschillende, door *a* daarbij in te nemen standen, zal zoowel de potentiaalgevoeligheid, als de capaciteitsgrootte van *b* verschillend zijn; bij kleineren hoek met *b* is de potentiaalgevoeligheid het grootst, maar tevens de capaciteit.

De redenen zijn deze: 1) bij kleineren hoek is de afstand tusschen *a* en *b* het kortst, en daardoor voor bepaalde hoekverandering de vermindering van influentielading het grootst.

2) Bij kleineren hoek is ook het potentiaalverschil zelf nog het grootst, en ook dit weer veroorzaakt eene sterkere afname van influentielading voor bepaalden hoek.

Door beide redenen tezamen is grootere potentiaalgevoeligheid maar tevens grootere capaciteit bij kleineren hoek te verwachten; doch ook hier om gelijke reden als bij ladingstoestanden met grooter potentiaalverschil tusschen *a* en *b*, zal eene grootere stroomgevoeligheid het resultaat zijn.

Uit de curven I blijkt ook immers, hoe voor elken ladingstoestand de potentiaalgevoeligheid afneemt bij grooteren hoek tusschen *a* en *b*.

Capaciteitsbepalingen gaven verder het resultaat, dat de capaciteit voor den toestand (+20,0–3) V 5.75 e. s. eenh. bedroeg, gemeten uit eene hoekverplaatsing (verwijdering), overeenkomende met 550 mM. schaalverplaatsing, terwijl deze de waarde 6 e. s. eenh. opleverde, wanneer deze verplaatsing slechts over 250 m.M. zich uitstrekte.

Stroommeting.

Met de verschillende bovengenoemde ladingstoestanden werden ionisatiestroomen gemeten, verkregen, met twee verschillende zeer geringe hoeveelheden polonium, die op een schaaltje op den bodem van *f* werden geplaatst; de grootste hoeveelheid wordt *A*, de kleinste *B* genoemd. Hierbij werd bepaald de snelheid, waarmee de schaal zich onder den kruisdraad door verplaatste, om dan daaruit, met de kennis van de voor enkele ladingstoestanden geldende capaciteiten, de stroomsterkten in absolute maat af te leiden.

De curven II geven het resultaat van de metingen voor de hoeveelheid A; hieruit blijkt, hoe volgens verwachting de stroomgevoeligheid stijgende is voor toestanden met grooter potentiaalverschil tusschen a en b; gelijkertijd wordt het tevoren besprokene be-

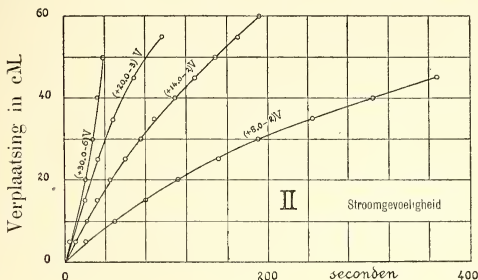


Fig. 2.

vestigd, dat n.l. de stroomgevoeligheid voor éénzelfden toestand het grootst is, wanneer a zich nog het dichtst bij b bevindt.

Uit het experiment, zonder meer, kon reeds worden afgeleid de verhouding der stroomsterkten van de twee hoeveelheden polonium, en deze zelfs voor elken ladingstoestand, op zichzelf genomen. Deze zal toch gelijk zijn aan de verhouding der tijden, die a noodig heeft, om voor de hoeveelheid A of voor B een zelfden hoek te doorloopen. Deze verhouding, die voor elken ladingstoestand dezelfde waarde zou moeten opleveren, bedroeg achtereenvolgens 2.5, 2.7, 2.7, gem. dus 2.6.

Volgens het bovenstaande, was het nu tevens mogelijk, met behulp van de gemeten capaciteiten en de bekende potentiaalgevoeligheden, om de stroomsterkten van A en B in Ampères te bepalen, en wel uit de formule: $i_A = \frac{C \times \text{V-toename per sec.}}{9 \times 10^{11}}$, waarin C de capaciteit voorstelt. Als gemiddelden uit de waarden voor de 3 ongevoeligste toestanden werd aldus verkregen:

$$i_A = 1.3 \times 10^{-13} \text{ (hoeveelheid } B)$$
$$i_A = 3.3 \times 10^{-13} \text{ (,, } A)$$

Gevoeligheidsgrenzen van den toestel.

Behalve dat de stroomgevoeligheid afhankelijk is van den ladingstoestand van het stelsel, zoo kan deze tevens gewijzigd worden door de dikte van den ophangdraad en den afstand en den hoek tusschen de naalden.

Het was nu van belang na te gaan, in hoeverre de invloed van eene verandering van den ladingstoestand zich in dit opzicht

zou kunnen uitstrekken, in hoeverre m. a. w. door het potentiaalverschil tusschen *a* en *b* steeds grooter of kleiner te maken, de toestel in stroomgevoeligheid zou kunnen winnen, resp. verliezen. Het experiment toonde aan, dat naar beide zijden grenzen bestaan, waarbij een zeer eigenaardig gedrag van den toestel optreedt; achtereenvolgens zal dit voor eene kleinste, en daarna voor eene grootste gevoeligheid worden nagegaan.

a. Grens van kleinste gevoeligheid.

Terwijl nog voor den zoo straks genoemden ladingstoestand (+ 8, 0, — 2,) V de verschijnselen soortgelijk waren, als voor de andere ladingstoestanden, bleek toch de gevoeligheidsgrens dicht in deze buurt te bestaan, en wel bij den toestand: (+ 4, 0, 0) V; het beste moge dit blijken uit het experiment, waarbij de potentiaalgevoeligheid voor dezen toestand werd nagegaan door het regelmatig verhoogen van de potentiaalwaarde van *b*. Uit curve III blijkt, hoe in tegenstelling

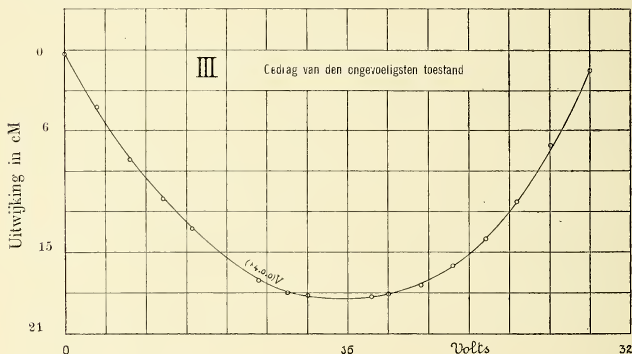


Fig. 3.

met de andere toestanden, *a* zich eerst van *b* verwijdert om daarna *b* weer te naderen.

De verklaring dezer afwijking van de gewone verschijnselen ligt zeer voor de hand; immers doordat de potentiaalwaarde van *a* laag is, zal *b weldra* in potentiaalwaarde stijgen boven deze waarde, en dit dan steeds meer en meer; de krachtlijnenvermindering tusschen *a* en *b* gaat dus eerst door, tot de potentiaalwaarde van *b* tot + 4V is gestegen; daarna ontstaan weer krachtlijnen tusschen *a* en *b*, welk aantal toeneemt met de stijging van de potentiaal van *b*, zoodat de naalden elkaar ten slotte weer zullen naderen.

Uit het experiment voor de stroommeting bleek dan ook volgens

verwachting, dat de naald zich eerst van *b* verwijderde, stilstond, om daarna *b* te naderen.

Deze ladingstoestand bleek dus ongeschikt voor de stroommeting te zijn, natuurlijk onder overigens geheel bepaalde omstandigheden van draaddikte, hoogte en hoek der naalden.

b. *Grens van grootste gevoeligheid.*

In de volgende voorbeelden van ladingstoestanden, die dit geval aan het licht brengen, is eene zekere verandering met de voorafgaande op te merken; deze wijziging werd overigens geheel willekeurig genomen; *b* bevindt zich hierbij n.l. in den begintoestand reeds op positieven potentiaal, terwijl tijdens de meting die potentiaalwaarde werd *verlaagd*, m. a. w. in tegenstelling met de vorige gevallen, *a* daarbij tot *b naderde,* door toename van de krachtlijnen tusschen *a* en *b*.

In de volgende voorbeelden bedraagt de potentiaalverlaging voor *b* telkens 2V, en staat telkens aangegeven, hoeveel dan de uitwijking voor *a* bedraagt, uitgedrukt in m.M. schaalverplaatsing.

(1) toestand (+ 80, + 60, + 60,) V.

b	+ 58 V.	82 mM.
,,	+ 56 ,,	85 ,,
,,	+ 54 ,,	110 ,,
,,	+ 52 ,,	145 ,,
,,	+ 50 ,,	250 ,,

(2) toestand (+ 80, + 40, + 36,) V.

b	+ 38 V.	130 mM.
,,	+ 36 ,,	197 ,,
,,	+ 34 ,,	de naald slaat om.

(3) toestand (+ 80, + 30, + 26,) V.

b	+ 28 V.	201 mM.
,,	+ 26 ,,	de naald slaat om.

(4) toestand (+ 80, + 10, + 4,) V.

b	+ 8 V.	de naald slaat om.

(5) toestand (+ 120, + 40, + 32) V.

b	+ 38 V.	de naald slaat om.

(6) toestand (+ 120, + 10, + 2) V.

b	+ 8 V.	de naald slaat om.

Het nieuw optredende verschijnsel was het volgende: werd b.v. bij den 3^{den} toestand *b*, na op + 28 V. gebracht te zijn, tot + 26 V geladen, dan werd niet opnieuw eene uitwijking waargenomen, die iets *meer* bedroeg, dan die voor de verandering van de potentiaalwaarde van *b* van + 30 V tot + 28 V, (omdat immers de gevoeligheid bij kleiner hoek *grooter* wordt), doch *a* verplaatste zich daarbij over een zoo grooten hoek, dat de geheele schaalverdeeling uit het veld verdween, en *a* zich *bijna* evenwijdig stelde met *b*: de

naald *sloeg om.* Bij toestand 4 trad dit verschijnsel reeds direct op bij de 1ste potentiaalverlaging van *b* met 2 V, en hetzelfde geldt voor den 5den en 6den toestand; terwijl in tegenstelling hiermee de 1ste toestand over de geheele schaal voor bepaalde potentiaalwaarden van *b* vaste standen vertoonde. Het experiment scheen dus te wijzen op het bestaan van een labielen evenwichtsstand van *a*, die zich verschoof tot steeds grooteren hoek met *b*, naarmate de ladingstoestand gevoeliger werd. Om nu na te gaan, of deze verschuiving eene geleidelijke was, werd voor elken toestand afzonderlijk dit omslagpunt zooveel mogelijk benaderd, en wel door *b* niet telkens met 2 Volt, maar met slechts gedeelten van 1 Volt in potentiaalwaarde te verlagen; het resultaat hiervan was, dat, volgens verwachting, de 2de en 3de toestand nog over de geheele schaal te realiseeren waren, de 4de, 5de en 6de toestand daarentegen slechts gedeeltelijk, maar de laatste toch ook weer op zóódanige wijze, dat de bedoelde labiele evenwichtsstand, dus het omslagpunt, telkens bij een des te grooteren hoek optrad, hoe gevoeliger de ladingstoestand was.

Wanneer *a* vervolgens, na het omslaan, haar nieuwen evenwichtsstand had bereikt, was het niet mogelijk, om door eene geringe potentiaalverhooging van *b*, die op zichzelf beschouwd een ladingstoestand zou veroorzaken met een standvastig evenwicht *buiten* 't omslaggebied, *a* tot dien stand te doen terugkeeren. Ook dit wees op het bestaan van een labiel evenwicht.

De verklaring van het bestaan van een dergelijk labiel evenwicht in het omslagpunt, schijnt mij de volgende:

In 't voorafgaande werd reeds de verandering besproken van influentielading op *b*, tengevolge van eene hoekverplaatsing van *a*; we zagen, hoe deze verandering voor eene bepaalde hoekverplaatsing in des te sterkere mate optreedt, hoe meer het potentiaalverschil tusschen *a* en *b* bedraagt, en hoe geringer de hoek is tusschen de naalden.

Dit nu in aanmerking nemende, kunnen we ons afvragen, wat plaats zal vinden, wanneer b. v. de toestand (+80, +30, +26,) V. is gerealiseerd en dan aan *b* telkens negatieve lading wordt toegevoerd.

Hierbij n.l. zal steeds de verhouding van nuttige tot schadelijke capaciteit, wegens in het voorgaande genoemde redenen, veranderen, en wel steeds grooter worden; bij een bepaalden hoek zal de invloed van die schadelijke capaciteit zelfs nagenoeg kunnen verdwijnen; dit laatste kan ook aldus worden uitgedrukt, dat dan een aanvoer van negatieve lading zelfs de potentiaal van *b* niet zal doen dalen, omdat de uit die aanvoer voortvloeiende nadering van *a* tot *b* de te verwachten potentiaalverlaging juist compenseert.

Een dergelijke hoek, waarvoor deze beschouwing geldt, zal zich

nog *buiten* het omslaggebied moeten bevinden, en ook met behulp van accumulatoren zijn te realiseeren.

Wordt bij dezen hoek echter door een ionisatiestroom b.v. aan *b* nog telkens negatieve lading toegevoerd, dan zal zelfs de potentiaalwaarde van *b* daardoor telkens stijgen, door den overwegenden invloed van de nadering van *a* tot *b*. Tenslotte wordt de toestand dan deze, en hierbij juist treedt het omslaan op, dat voor eene verdere nadering van *a* tot *b* niet eens meer ladingaanvoer aan *b* wordt vereischt; immers enkel de uit de nadering te voorschijn geroepen influentielading op *b* zal dan zelfs meer dan voldoende zijn om een electrostatisch koppel te veroorzaken, dat in evenwicht zal kunnen zijn met het ontstane torsiekoppel.

Dat echter bij een dergelijk omslaan toch niet geheel de parallelstand wordt bereikt, waarop reeds werd gewezen, is hierdoor verklaarbaar, dat de krachtlijnen tusschen *a* en *b* bij geringer wordenden hoek ook op de achterzijde van *a* in merkbare hoeveelheid zullen aangrijpen, en dit steeds meer en meer naarmate de hoek kleiner wordt, zoodat door deze omstandigheid het electro-statisch koppel, dat den hoek tusschen *a* en *b* kleiner tracht te doen worden, wordt tegengewerkt. Hieruit zal volgen dat, na het omslaan, beide naalden steeds een (meestal kleinen) hoek met elkander zullen *blijven* vormen.

Uit deze verklaring van den omslaghoek volgt dus, waarop reeds op blz. 29 werd gewezen, dat wanneer men meet in de omgeving van dezen hoek, de capaciteit die dan in aanmerking komt, voornamelijk uit nuttige capaciteit zal bestaan, waaruit de gevoeligheid van den toestand is te verklaren.

Ten slotte een enkel voorbeeld van eene volbrachte meting van luchtionisatie en van eene Rubidium-ionisatie.

Bij deze metingen werd de naald *a* op potentiaal nul gebracht; de ladingstoestand was: 0 V, — 26 V, — 32 V.

De ionisatieruimte bevatte slechts lucht; inhoud: 1 Liter; achtereenvolgens werd gevonden als het aantal seconden noodig voor het doorloopen van 10 m.M.: 43, 24, 31, 32, 55, 55.

Daarna werd op den bodem van *f* in een schaaltje met een oppervlak van 50 c.M.^{2} een hoeveelheid Rubîdiumzout geplaatst en gevonden, dat voor het doorloopen van 20 m.M. noodig waren achtereenvolgens: 9, 10, 10, 11 seconden; *f* bevond zich hierbij op + 80 V.

Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit te Groningen.

Scheikunde. — De heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over *„Evenwichten in ternaire stelsels"* XVI.

Wij zullen thans het geval beschouwen dat de damp twee komponenten bevat.

Wij nemen aan dat van de komponenten A, B en C de komponent B slechts uiterst weinig vluchtig is, zoodat men practisch kan zeggen dat de damp alleen uit A en C bestaat. Dit is b.v. het geval als B een niet vluchtig zout en A en C oplosmiddelen, zooals water, alkohol, enz. zijn.

Theoretisch bestaat de damp steeds uit $A + B + C$; de hoeveelheid B is hierin echter uiterst klein in vergelijking met de hoeveelheid van A en C, zoodat de damp practisch geheel uit A en C bestaat.

Beschouwt men echter komplexen in de onmiddellijke nabijheid van het punt B, dan worden de verhoudingen anders. De vaste of vloeibare stof B heeft n.l. steeds een dampdruk, al is deze soms ook onmeetbaar klein; er bestaat dus echter een damp, die alleen uit B bestaat zonder A en C. Neemt men nu eene vloeistof of komplex in de onmiddellijke nabijheid van punt B, dan is de hoeveelheid B in den damp dus ook nog groot en niet te verwaarloozen tegen die van A en C.

Beschouwt men dus evenwichten niet in de nabijheid van punt B gelegen, dan mag men dus aannemen dat de damp alleen uit A en C bestaat; liggen deze evenwichten echter in de onmiddellijke nabijheid van punt B, dan moet men ook met de vluchtigheid van B rekening houden en den damp als ternair beschouwen.

Beschouwt men alleen het optreden van vloeistof en gas, dan kunnen, zooals wij vroeger gezien hebben, drie velden optreden, n.l. het gas-, het vloeistofveld en het veld $L—G$. Dit laatste veld is door de vloeistofkurve van het vloeistof- en door de dampkurve van het dampveld gescheiden. Zoolang nu de vloeistofkurve niet in de nabijheid van punt B ligt, zal de bijbehoorende dampkurve in de onmiddellijke nabijheid van de zijde AC liggen. Het dampveld is dus uiterst klein en reduceert zich, evenals de dampkurve, practisch tot een deel van of tot de geheele zijde AC. Wij zullen deze dampkurve daarom in het vervolg de rechte damplijn van het veld L-G noemen. Practisch onderscheiden wij dus binnen den driehoek slechts twee velden, die door de vloeistofkurve gescheiden zijn n.l. het vloeistofveld en het veld LG; het eerste strekt zich uit tot het punt B, het laatste tot aan de zijde AC. De conjugatie-lijnen vloeistof-gas eindigen dus alle practisch op de zijde AC.

Komt de vloeistofkurve echter in de onmiddellijke nabijheid van punt B, zoodat er vloeistoffen zijn, die slechts uiterst weinig A en C bevatten, dan zal in de bijbehoorende dampen de hoeveelheid B niet meer te verwaarloozen zijn ten opzichte van A en C. De dampkurve zal dan ook verder van de zijde AC liggen, zoodat ook het dampveld grooter wordt. Bij voldoende drukverlaging of T-verhooging zal het dampveld zelfs den geheelen komponentendriehoek bedekken. Wij moeten dan dus wel degelijk de drie velden onderscheiden, wier beweging, optreden en verdwijnen reeds vroeger is beschreven.

Om het evenwicht $F + L + G$ af te leiden kan men thans op dezelfde wijze handelen als vroeger voor een ternairen damp is geschied. Wij onderscheiden de volgende gevallen:

1. De vaste stof is eene ternaire verbinding.
2. De vaste stof is eene binaire verbinding van twee vluchtige komponenten.
3. De vaste stof is eene binaire verbinding van een vluchtigen en een niet-vluchtigen komponent.
4. De vaste stof is een der komponenten.

1. Wij beschouwen eerst het geval sub. 1, n.l. dat de vaste stof eene ternaire verbinding is; dit is b.v. het geval bij de verbinding $Fe_2 Cl_6 . 2HCl . 12H_2O$.

Wij denken ons nu b.v. in fig. 7, 11, 12 of 13 (I) den komponenten-driehoek ABC zóó geteekend, dat het punt F binnen dezen driehoek ligt. Kurve Mm kan dan weer de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F voorstellen; de bijbehoorende dampkurve M_1m_1 is dan echter niet meer eene binnen driehoek ABC liggende kurve, maar wordt eene rechte lijn, die op een der zijden van den driehoek ligt. Wij zullen deze lijn de rechte damplijn van de verbinding F noemen. Als A en C de beide vluchtige komponenten zijn, dan ligt deze rechte damplijn op de zijde AC. Daar geen enkele vloeistof van kurve Mm in evenwicht kan zijn met een damp, die uit zuivere A of uit zuivere C bestaat, zoo kunnen de punten A en C nooit op de rechte damplijn liggen. Hieruit volgt: de rechte damplijn der ternaire verbinding F bedekt de zijde AC slechts ten deele en wel zoo, dat zij noch A noch B bedekt.

2. De vaste stof is eene binaire verbinding van twee vluchtige komponenten. Wij nemen eene binaire verbinding F van B en C (fig. 1), zoodat B en C thans de beide vluchtige en A den niet-vluchtigen komponent voorstelt.

Om de verzadigingskurve onder eigen dampdruk af te leiden kunnen wij weer op dezelfde wijze handelen als vroeger voor het algemeene geval. Wij nemen daartoe eene bepaalde temperatuur T en een druk P zoo, dat zich geen damp kan vormen en de isotherme alleen uit de verzadigingskurve van F bestaat. Deze is in fig. 1 door pq voorgesteld.

Bij P-verlaging treedt nu het veld $L—G$ op; in fig. 1 is zulk een veld door $Cdee_1$ met de vloeistofkurve de en de rechte damplijn Ce_1 voorgesteld. De vloeistof e is in evenwicht met den damp e_1, de vloeistof d met den damp C en met elke vloeistof van kurve ed is een bepaalde damp van de rechte damplijn Ce_1 in evenwicht.

Wij kunnen, wat het optreden van dit veld $L—G$ betreft, drie gevallen onderscheiden.

a. In het evenwicht $L—G$ van het binaire stelsel BC treedt een maximum drukpunt op. Het heterogene veld $L—G$ ontstaat in een punt van zijde BC.

b. In het evenwicht $L—G$ van het binaire stelsel BC treedt een minimumdrukpunt op; er ontstaat een heterogeen veld in B en een in C, die bij P-verlaging in een punt van BC samenvloeien.

c. In het evenwicht $L—G$ van het binaire stelsel BC treedt noch maximum- noch minimumdrukpunt op; het heterogene veld ontstaat in B of in C

Wij beschouwen hier alleen het laatste geval en nemen daarbij aan dat C vluchtiger is dan B; de lezer kan de beide andere gevallen daarna gemakkelijk afleiden. Bij P-verlaging ontstaat het heterogene veld dus in het hoekpunt C (fig. 1) en breidt zich, terwijl kurve pq natuurlijk haar vorm en ligging verandert, over den driehoek uit. Bij een bepaalden druk valt het eindpunt e der vloeistofkurve met het eindpunt p der verzadigingskurve, bij een bepaalden anderen druk valt e met q samen.

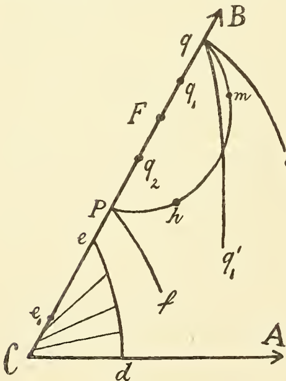


Fig. 1.

Als e met q samenvalt dan kan men zich in fig. 1 de vloeistofkurve of door qq'_2 of door qq'_1 voorgesteld denken; in het laatste geval doorsnijdt ze de kurve pq, in het

eerste ligt ze buiten deze kurve. Valt e met p samen dan kan men zich de vloeistofkurve voorgesteld denken of door pf (fig. 1) of door eene, in de figuur niet geteekende, kurve, die pq snijdt. Wij zullen thans onderzoeken welke dezer gevallen kunnen optreden.

Voor het evenwicht tusschen een ternaire vloeistof $x, y, 1-x-y$, en een binairen damp $y_1, 1-y_1$ gelden de voorwaarden:

$$Z-x\frac{\partial Z}{\partial x}-(y-y_1)\frac{\partial Z}{\partial y}=Z_1 \text{ en } \frac{\partial Z}{\partial y}=\frac{\partial Z_1}{\partial y_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Beschouwen wij eerst het veld $L-G$ in de onmiddellijke nabijheid van het punt C. Daar x, y en y_1 dan oneindig klein zijn, zoo stellen wij:

$$Z=U+RTx \log x+RTy \log y \text{ en } Z_1=U_1+RTy_1 \log y_1$$

De beide voorwaarden (1) gaan dan over in:

$$U-x\frac{\partial U}{\partial x}-y\frac{\partial U}{\partial y}-U_1+y_1\frac{\partial U_1}{\partial y_1}-RT(x+y-y_1)=0 \quad . \quad (2)$$

$$\frac{\partial U}{\partial y}+RT \log y=\frac{\partial U_1}{\partial y_1}+RT \log y_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Bij een druk P_c bestaat het veld L-G in fig. 1 alleen uit het punt C, en is dus $x=0$, $y=0$ en $y_1=0$; er treedt dan het unaire evenwicht: vloeistof C + damp C op. Dit is bepaald door $Z=Z_1$ of $U=U_1$, waarin $x=0$, $y=0$ en $y_1=0$ is.

Bij een druk P_c+dP ontsta in fig. 1 het veld $Cdee_1$; de punten e_1, e en d liggen dan in de onmiddellijke nabijheid van C; wij stellen nu $x=\xi$, $y=\eta$ en $y_1=\eta$. Uit (3) volgt nu:

$$\eta_1=K\eta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

waarin K eene uit (3) bepaalde constante is. Neemt men, zooals in fig. 1, aan dat C vluchtiger is dan B, dan ligt het punt e_1 tusschen C en e en is K dus kleiner dan 1.

Wij stellen in (1) nu $P=P_c+dP$, $x=\xi$, $y=\eta$ en $y_1=\eta_1$; daar in het punt C voldaan is aan $U=U_1$, zoo volgt:

$$-RT[\xi+\eta-\eta_1]+[V-V_1]\,dP=0$$

of

$$\xi+(1-K)\,\eta=-\frac{V_1-V}{RT}\,dP \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

In de onmiddellijke nabijheid van hoekpunt C (fig. 1) is kurve ed dus een recht lijntje. Voor de lengte der stukken Cd en Ce vindt men uit (5):

$$C\,d=-\frac{V_1-V}{RT}\,dP \text{ en } C\,e=-\frac{V_1-V}{RT\,(1-K)}\,dP \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Daar $V_1 - V > 0$ en $1 - K > 0$, zoo volgt uit (6) dat Cd en Ce positief zijn, als dP negatief is. Bij drukverlaging schuift kurve cd dus den driehoek binnen. Uit (6) volgt: $Cd : Ce = (1-K) : 1$ of daar $K = \eta_1 : \eta = Ce_1 : Ce$ zoo vinden wij: $Cd = ee_1$.

Om de door de punten p en q (fig. 1) gaande vloeistofkurven in de nabijheid dezer punten te onderzoeken, stellen wij in (1):

$$Z = U + RT\, x \log x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

wij vinden dan:

$$U - x\frac{\partial U}{\partial x} - (y - y_1)\frac{\partial U}{\partial y} - RTx - Z_1 = 0 \text{ en } \frac{\partial U}{\partial y} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} \quad . \quad . \quad (8)$$

Voor de vloeistofkurve van het veld L-G vinden wij hieruit:

$$[xr + (y - y_1)\, s + RT]\, dx + [xs + (y - y_1)\, t]\, dy = 0 \quad . \quad . \quad (9)$$

Voor de richting dezer vloeistofkurve in haar uiteinde op de zijde BC (dus $x = 0$) vinden wij:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{(y - y_1)\, s + RT}{(y - y_1)\, t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Noemen wij φ den hoek, dien deze raaklijn maakt met de zijde BC (in de richting van B naar C genomen), dan heeft men, als wij ons den komponentendriehoek in C rechthoekig denken:

$$tg\, \varphi = \frac{(y - y_1)\, t}{(y - y_1)\, s + RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Voor de verzadigingskurve onder constanten druk van F, dus voor kurve pq, vindt men:

$$Z - x\frac{\partial Z}{\partial x} + (\beta - y)\frac{\partial Z}{\partial y} - \zeta = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

of na substitutie van de waarde van Z uit (7):

$$[xr + (y - \beta)\, s + RT]\, dx + [xs + (y - \beta)\, t]\, dy = 0 \quad . \quad . \quad (13)$$

Noemt men ψ den hoek, dien de raaklijn in p of q maakt met de zijde BC (in de richting van B naar C genomen), dan vindt men:

$$tg\, \psi = \frac{(y - \beta)\, t}{(y - \beta)\, s + RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Beschouwen wij thans deze beide raaklijnen in het punt p van fig. 1. In dit punt is $y - \beta < 0$ en $y - y_1 > 0$.

De noemers van (11) en (14) hebben dus òf tegengesteld teeken òf ze zijn beide positief, zoodat wij drie gevallen kunnen onderscheiden. In elk dezer gevallen vindt men $\varphi < \psi$; de vloeistofkurve van het veld L-G en de verzadigingskurve onder constanten druk van F liggen dus in de nabijheid van punt p ten opzichte van elkaar als de kurven pf en pq in fig. 1.

Kurve pf kan in haar verderen loop kurve pq ook niet meer snijden; men kan dit op de volgende wijze inzien.

Bij P-verlaging zullen bij een bepaalden druk P_h beide kurven elkaar dan ergens in een punt h binnen den komponentendriehoek moeten raken; denkt men zich de vloeistofkurve van dezen druk P_h door ed (fig, 1) voorgesteld, dan moet men zich ed dus zoo geteekend denken, dat zij pq in h raakt. Voor dit punt h moet $\frac{dy}{dx}$ uit (9) dan gelijk zijn aan $\frac{dy}{dx}$ uit (13); er moet dan voldaan zijn aan:

$$\frac{xr + (y - y_1)\,s + RT}{xs + (y - y_1)\,t} = \frac{xr + (y - \beta)\,s + RT}{xs + (y - \beta)\,t} \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

of

$$y_1 = \beta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Daar y_1 den met vloeistof h geconjugeerden damp aangeeft, zoo beteekent (16): de vloeistofkurve van het veld L-G en de verzadigingskurve onder constanten druk van F raken elkaar in een punt h, als de bij deze vloeistof h behoorende damp door het punt F wordt voorgesteld.

Daar nu alle bij kurve ed (fig. 1) behoorende dampen door Ce_1 voorgesteld worden en er dus geen damp van de samenstelling F bestaat, zoo kunnen de kurven ed en pq elkaar dus niet raken.

Beschouwen wij nu de raaklijnen aan de vloeistof- en aan de verzadigingskurve onder constanten druk in het punt q (fig. 1); daar de bij deze vloeistof q behoorende damp òf door een punt q_1 tusschen q en F òf door een punt q_2 tusschen F en C voorgesteld kan worden, zoo moeten wij twee gevallen onderscheiden.

Als de damp door q_1 voorgesteld wordt, dan hebben wij $y - \beta > 0$ en $y - y_1 > 0$. Daar $y - \beta > y - y_1$ is, zoo hebben de noemers van (11) en (14) dus òf hetzelfde teeken òf de noemer van (11) is positief, terwijl die van (14) negatief is. In elk dezer drie gevallen vindt men $\varphi < \psi$; de vloeistofkurve van het veld L—G en de verzadigingskurve onder constanten druk van F liggen dus in de nabijheid van punt q ten opzichte van elkaar als de kurve qp en qq'_1.

Wordt de bij vloeistof q behoorende damp door q_2 voorgesteld, dan is $y - \beta < 0$ en $y - y_1 > 0$; in volstrekte waarde is $(y - \beta)\,s$ steeds kleiner dan $(y - y_1)\,s$. De noemers van (11) en (14) hebben dus òf hetzelfde teeken òf de noemer van (11) is negatief, terwijl die van (14) positief is. In elk dezer drie gevallen vindt men $\varphi > \psi$; de vloeistofkurve van het veld L—G en de verzadigingskurve onder

constanten druk van F liggen dus in de nabijheid van punt q ten opzichte van elkaar als de kurven qp en qq_2'.

Met behulp der voorafgaande beschouwingen kunnen wij thans gemakkelijk de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F afleiden; wij zullen hierbij aannemen dat de vaste stof onder volumetoename smelt. Wij onderscheiden drie gevallen.

1. De temperatuur is lager dan het maximumsublimatiepunt T_K der binaire stof F.

Op overeenkomstige wijze als wij het algemeene geval fig. 11 (I) hebben afgeleid, vinden wij thans met behulp van fig. 1 voor de verzadigingskurve onder eigen dampdruk een diagram als in fig. 2 geteekend; in deze figuur is slechts een deel van den componentendriehoek geteekend. Kurve $hacmbn$ is de verzadigingskurve onder eigen dampdruk, $h_1 a_1 c_1 F b_1 n_1$ is de bijbehoorende rechte damplijn. In deze figuur zijn de evenwichten: $F + L_h + G_{h_1}$, $F + L_a + G_{a_1}$, $F + L_c + G_{c_1}$, $F + L_m + G_F$, $F + L_b + L_{b_1}$ en $F + L_n + G_{n_1}$ aangegeven; L_h en L_n zijn binaire vloeistoffen. Daar wij aangenomen hebben dat de temperatuur lager is dan het maximumsublimatiepunt T_K van de vaste stof F, moet de damp n_1 tusschen F en n liggen. Wij hebben dus hier het geval dat de damp, die in fig. 1 bij de vloeistof q behoort, door q voorgesteld wordt, de door het punt q gaande vloeistofkurve van het veld $L-G$ kan dus door qq_1' (fig. 1) voorgesteld worden. Uit deze ligging van qq_1' volgt dat bij verdere drukverlaging de vloeistofkurve van het veld $L-G$ kurve pq in een punt m (fig. 1) moet raken; in fig. 2 is dit raakpunt eveneens door m voorgesteld. Wij hebben vroeger gezien dat de bij zoo'n raakpunt behoorende damp de samenstelling F heeft; in fig. 2 zijn m en F daarom door een conjugatielijn verbonden.

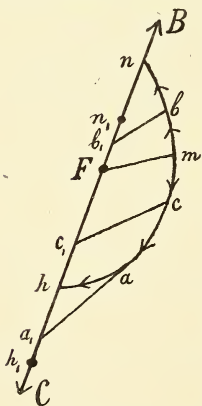


Fig. 2.

Uit deze afleiding volgt dat de druk in het punt m van fig. 2 een minimum is en van m in de richting der pijlen, dus naar n en h toeneemt. Verder is het duidelijk dat de dampdruk in h hooger is dan in n.

2. De temperatuur is hooger dan het maximumsublimatiepunt T_K en lager dan het minimum-smelpunt T_F van de stof F.

Op overeeenkomstige wijze als wij het algemeene geval (fig. 7 (I)

hebben afgeleid, vinden wij thans met behulp van fig. 1 een diagram als fig. 3. Kurve $h\,a\,c\,b\,n$ is de verzadigingskurve onder eigen dampdruk, $h_1\,a_1\,c_1\,b_1\,n_1$ is de bijbehoorende rechte damplijn. Daar wij aangenomen hebben dat de temperatuur hooger is dan T_K, maar lager dan T_F moet F, zooals in fig. 3, tusschen n en n_1 liggen. Wij hebben dus hier het geval dat de damp, die in fig. 1 bij de vloeistof q behoort, door q_2 voorgesteld wordt; de door het punt q gaande vloeistofkurve van het veld LG kan dus door qq_2' (fig. 1) voorgesteld worden. Uit deze ligging qq_2' volgt dat bij verdere drukverlaging de vloeistofkurve van het veld LG kurve pq niet meer snijdt.

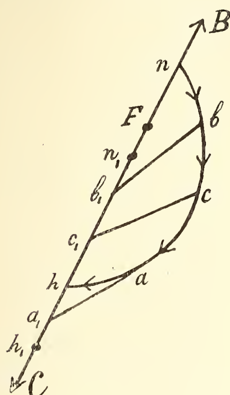


Fig. 3.

Uit deze afleiding volgt dat de druk langs kurve hn in de richting der pijltjes, dus van n uit naar h toeneemt en dat er op deze kurve hn noch maximum- noch minimumdrukpunt optreedt.

3. De temperatuur is hooger dan het minimumsmeltpunt T_F en lager dan het maximumtemperatuurpunt T_H van het binaire evenwicht $F + L + G$.

Op overeenkomstige wijze als wij het algemeene geval fig. 12 (I) hebben afgeleid, vinden wij thans voor de verzadigingskurve onder eigen dampdruk eene exphasige kurve; in fig. 4 is eene dergelijke kurve door de met 5 aangeduide kurve hn voorgesteld; de druk neemt in de richting van het pijltje, dus van n uit naar h toe.

In fig. 4 zijn de verzadigingskurven onder eigen dampdruk van F voor verschillende temperatuur ($T_1 - T_5$) geteekend. Neemt men T_1 en T_2 lager dan T_K dan moet op de met 1 en 2 aangeduide kurven hn een minimumdrukpunt m optreden. Neemt men T_4 tusschen T_K en T_F en T_5 tusschen T_K en

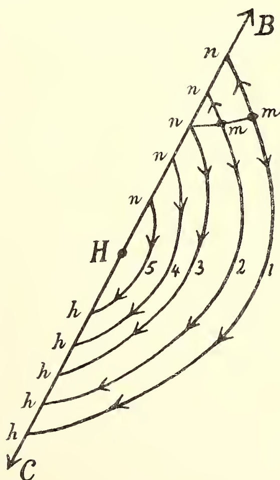


Fig. 4.

T_H, dan hebben de verzadigingskurven onder eigen dampdruk een ligging als de met 4 en 5 aangeduide kurven hn, waarop geen minimumdrukpunt optreedt. Bij T_H verdwijnt de verzadigingskurve in een punt H en de bijbehoorende rechte damplijn in een punt H_1 (in de figuur niet geteekend).

Op de verzadigingskurve der temperatuur T_1 en T_2 vindt men een mininmdrukpunt m, op die der temperatuur T_4 is dit punt verdwenen; tusschen beide temperaturen vindt men dus eene temperatuur T_3, waarbij het punt m met het eindpunt n der verzadigingskurve onder eigen dampdruk samenvalt. Daar de bij een minimumdrukpunt behoorende damp steeds de samenstelling F heeft, zoo treedt dit geval op, als de vloeistof n met een damp F in evenwicht kan zijn. Daar dan het binaire evenwicht $F + L +$ damp F kan optreden, is deze temperatuur T_3 dus de maximumsublimatietemperatuur T_K van de stof F.

Wij zullen thans de verzadigingskurven onder eigen dampdruk van F op andere wijze afleiden. De evenwichtsvoorwaarden zijn:

$$Z - x\frac{\partial Z}{\partial x} - (y-\beta)\frac{\partial Z}{\partial y} = \zeta \qquad Z_1 - (y_1-\beta)\frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = \zeta \qquad \frac{\partial Z}{\partial y} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} \quad (17)$$

Deze voorwaarden volgen ook uit de vergelijkingen 1 (II) als men hierin $\alpha = 0$ en $x_1 = 0$ stelt en Z_1 als onafhankelijk van x_1 beschouwt. Wij stellen:

$$Z = U + RTx \log x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

De drie voorwaarden (17) gaan dan over in:

$$U - x\frac{\partial U}{\partial x} - (y-\beta)\frac{\partial U}{\partial y} - RTx - \zeta = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

$$Z_1 - (y_1-\beta)\frac{\partial Z_1}{\partial y_1} - \zeta = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

$$\frac{\partial U}{\partial y} - \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Hieruit volgt:

$$[xr + (y-\beta)s + RT]\,dx + [xs + (y-\beta)t]\,dy =$$

$$= \left[V - x\frac{\partial V}{\partial x} - (y-\beta)\frac{\partial V}{\partial y} - v\right]dP \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

$$(y_1-\beta)\,t_1\,dy_1 = \left[V_1 - (y_1-\beta)\frac{\partial V_1}{\partial y_1} - v\right]dP \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

$$sdx + tdy - t_1\,dy_1 = \left(\frac{\partial V_1}{dy_1} - \frac{\partial V}{dy}\right)dP \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Voor (24) kan men met behulp van (23) ook schrijven:

$$(y_1-\beta)\,s dx + (y_1-\beta)\,t\,dy = \left[V_1 - (y_1-\beta)\frac{\partial V}{dy} - v\right]dP \quad . \quad (25)$$

zoodat wij voor de betrekking tusschen dx, dy, dy_1 en dP de vergelijkingen (22), 23) en (25) zullen beschouwen. Om te onderzoeken of er op de verzadigingskurve onder eigen dampdruk een maximum- of minimumdrukpunt mogelijk is, nemen wij (23). Hieruit volgt $dP=0$ als

$$y_1 = \beta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Om te onderzoeken of de druk voor dit punt een maximum of minimum is, ontwikkelen wij (20) verder in eene reeks; stelt men hierin $y_1 = \beta$, dan vindt men:

$$(V_1-v)\,dP = \frac{1}{2}\,t_1\,dy_1^{\,2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Daar V_1-v en t_1 beide positief zijn, zoo blijkt dat de druk een minimum is. In overeenstemming met onze voorgaande beschouwingen (men zie fig. 2), vinden wij dus: op de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van de vaste stof F is de druk in een punt m een minimum, als de bij deze vloeistof m behoorende damp de samenstelling F heeft.

Om de drukverandering langs de verzadigingskurve in de nabijheid harer uiteinden h en n (fig. 2, 3 en 4) te onderzoeken, stellen wij $x=0$; uit (22) en (25) krijgen wij dan:

$$[(y-\beta)\,s + RT]\,dx + (y-\beta)\,t\,dy = [V-(y-\beta)\frac{\partial V}{\partial y} - v]\,dP \quad . \quad . \quad (28)$$

$$(y_1-\beta)\,sdx + (y_1-\beta)\,t\,dy = [V_1-(y_1-\beta)\frac{\partial V}{\partial y} - v]\,dP. \quad . \quad (29)$$

Hieruit volgt:

$$(y_1-\beta)\,RTdx = [(y_1-\beta)\,V + (\beta-y)\,V_1 + (y-y_1)\,v]\,dP \quad . \quad (30)$$

Zij ΔV_1 de volumeverandering, die optreedt, als tusschen de drie phasen van het binaire evenwicht $F+L+G$ eene reactie optreedt, waarbij één hoeveelheid damp ontstaat, dan kan men voor (30) schrijven:

$$dP = -\frac{\beta-y_1}{\beta-y} \cdot \frac{RT}{\Delta V_1} \cdot dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Nu is ΔV_1 in het binaire stelsel $F+L+G$ steeds positief, behalve tusschen het minimumsmeltpunt T_F en het maximumtemperatuurpunt T_H, waar ΔV_1 negatief is. In fig. 4 is ΔV_1 dus negatief voor vloeistoffen tusschen F en H, positief voor alle andere vloeistoffen op de zijde BC.

$\beta-y$ is positief, als de vloeistof tusschen F en C, negatief als deze tusschen F en B ligt. (fig. 2—4).

$\beta - y_1$ is positief, als de damp tusschen F en C, negatief als deze tusschen F en B ligt. (fig. 2—4).

In de punten h van fig. 2—4 is $\Delta V_1 > 0$, $\beta - y > 0$ en $\beta - y_1$, > 0; uit (31) volgt dus $dP < 0$. Van uit elk der punten h moet de druk dus langs de verzadigingskurven afnemen; men ziet dat dit met de richting der pijlen in de nabijheid der punten h (fig. 2—4) in overeenstemming is.

In het punt n van fig. 2 is $\Delta V_1 > 0$, $\beta - y < 0$ en $\beta - y_1 < 0$; uit (31) volgt dus $dP < 0$. Wij vinden dus dat de druk in fig. 2 van n uit langs de verzadigingskurve moet afnemen, wat met fig. 2 in overeenstemming is.

In het punt n van fig. 3 is $\Delta V_1 > 0$, $\beta - y < 0$ en $\beta - y_1 > 0$; uit (31) volgt dus $dP < 0$. Van uit het punt n in fig. 3 moet de druk dus langs de verzadigingskurve toenemen, wat met fig. 3 in overeenstemming is.

In het punt n van kurve 5 in fig. 4 is $\Delta V_1 < 0$, $\beta - y > 0$ en $\beta - y_1 > 0$; uit (31) volgt dus $dP > 0$. De druk moet dus van n uit langs kurve 5 toenemen, wat met de richting der pijltjes in overeenstemming is.

Men kan bovenstaande uitkomsten ook op de volgende wijze samenvatten: voegt men aan het binaire evenwicht $F + L + G$ (waarin F eene verbinding is van twee vluchtige komponenten) bij constante temperatuur een niet vluchtige stof toe, dan neemt de druk toe, als het binaire evenwicht zich tusschen het maximumsublimatiepunt T_K en het maximumtemperatuurpunt T_H bevindt; in alle andere gevallen neemt de druk af.

Bij de beschouwing van het algemeene geval, dat de damp de drie komponenten bevat (XI en XII), hebben wij afgeleid dat de verzadigingskurven onder eigen dampdruk bij T-verhooging op twee wijzen kunnen verdwijnen.

1. De verzadigingskurve der temperatuur T_H verdwijnt in het punt H op zijde BC. [fig. 5 (XI)].

2. De verzadigingskurve der temperatuur T_H raakt de zijde BC in het punt H en ligt verder binnen den driehoek; bij verdere T-verhooging vormt zij eene binnen den driehoek liggende gesloten kurve, die bij T_R in een punt binnen den driehoek verdwijnt. [fig. 6 (XI)].

In het thans beschouwde geval, dat de damp slechts uit B en C bestaat, treedt alleen het geval 1 op; dit is boven reeds besproken en in fig. 4 voorgesteld. Dat het geval 2 niet kan optreden volgt reeds dadelijk uit het volgende. Op een gesloten verzadigingskurve

onder eigen dampdruk treedt een maximum- en een minimumdrukpunt op. Op de hier beschouwde kurven kan echter, zooals wij vroeger gezien hebben, alleen een minimumdrukpunt optreden, zoodat gesloten verzadigingskurven onmogelijk zijn.

Men kan dit ook op de volgende wijze afleiden en tevens aantoonen dat deze kurven, evenals in het algemeene geval, in de nabijheid van H parabolen zijn.

Beschouwt men het binaire evenwicht $F+$ vloeistof $H+$ damp, dan is $x=0$; wij stellen $y=y_0$, $y_1=y_{1\cdot 0}$ en den druk gelijk P_H. Voor dit evenwicht geldt:

$$\left.\begin{array}{c} U-(y_0-\beta)\dfrac{\partial U}{\partial y}-\xi=0 \qquad Z_1-(y_{1\cdot 0}-\beta)\dfrac{dZ_1}{\partial y_1}-\zeta=0 \\ \dfrac{\partial U}{dy}=\dfrac{\partial Z_1}{\partial y_1} \end{array}\right\} \quad (32)$$

verder heeft men:

$$(y_{1\cdot 0}-\beta)\,V+(\beta-y_0)\,V_1+[y_0-y_{1\cdot 0}]\,v=0 \quad . \quad . \quad (33)$$

welke voorwaarde wij ook:

$$\frac{V-v}{y_0-\beta}=\frac{V_1-v}{y_{1\cdot 0}-\beta}=\frac{V_1-V}{y_{1\cdot 0}-y_0}=\mu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

kunnen schrijven.

Voor een ternair evenwicht $F+L+G$, waarvan de vloeistof in de nabijheid van punt H ligt, is de druk gelijk $P_H+\pi$, $x+\xi$, $y=y_0+\eta$ en $y_1=y_{1\cdot 0}+\eta_1$.

De drie vergelijkingen (17) gaan dan, als men gebruik maakt van de voorwaarden (22), over in:

$$RT\xi+[v-V]\pi+\tfrac{1}{2}r\xi^2+\tfrac{1}{2}t\eta^2+\tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial P}-\frac{\partial V}{\partial P}\right)\pi^2+s\xi\eta+\ldots+(y-\beta)L=0 \quad (35)$$

$$[v-V_1]\,\pi+\tfrac{1}{2}t_1\eta_1^2+\tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial P}-\frac{\partial V_1}{\partial P}\right)\pi^2+\ldots+(y_1-\beta)\,L_1=0 \quad (36)$$

$$L=L_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Hierin is:

$$\left.\begin{array}{l} L=s\xi+t\eta+\dfrac{\partial V}{\partial y}\pi+\tfrac{1}{2}\dfrac{\partial s}{\partial x}\xi^2+\tfrac{1}{2}\dfrac{\partial t}{\partial y}\eta^2+\tfrac{1}{2}\dfrac{\partial^2 V}{\partial y\partial P}\pi^2+ \\ \qquad +\dfrac{\partial s}{\partial y}\xi\eta+\dfrac{\partial^2 V}{\partial x\partial y}\xi\pi+\dfrac{\partial^2 V}{\partial y^2}\eta\pi+\ldots \end{array}\right\} \quad (38)$$

$$L_1=t_1\eta_1+\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\pi+\tfrac{1}{2}\frac{\partial t_1}{\partial y_1}\eta_1^2+\tfrac{1}{2}\frac{\partial^2 V_1}{\partial y_1\partial P}\pi^2+\frac{\partial^2 V_1}{\partial y_1^2}\eta_1\pi+\ldots \quad . \quad (39)$$

In (35) en (36) zijn y_0 en $y_{1.0}$ door y en y_1 vervangen; wij zullen dat ook in de volgende vergelijkingen doen.

Vermenigvuldigt men (35) met $y_1-\beta$ en (36) met $y-\beta$ dan volgt met behulp van (37):

$$(y_1-\beta)\,RT\,\xi+\tfrac{1}{2}(y_1-\beta)\,r\,\xi^2+\tfrac{1}{2}(y_1-\beta)\,t\eta^2-\tfrac{1}{2}(y-\beta)\,t_1\,\eta_1^2$$
$$+\tfrac{1}{2}\left[(\beta-y_1)\frac{dV}{dP}+(y-\beta)\frac{\partial V_1}{\partial P}+(y_1-y)\frac{\partial v}{\partial P}\right]\pi^2+(y_1-\beta)s\xi\eta=0. \quad (40)$$

Uit (36), (37) en (40) volgt dat hieraan voldaan kan worden door: η_1 van de orde π, η van de orde π en ξ van de orde π^2.

Uit (35), (36) en (37) volgt dan:

$$t\eta=\left(\mu-\frac{\partial V}{\partial y}\right)\pi \quad \text{en} \quad t_1\eta_1=\left(\mu-\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right)\pi \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

Substitueert men deze waarden in (40) dan volgt:

$$2\,(y_1-\beta)\,RT\,\xi=a\,\pi^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

waarin a dezelfde waarde heeft als in (21) (XII). Hieruit volgt met behulp van de eerste betrekking (41):

$$2\,(y_1-\beta)\,RT\,\xi=\frac{a\,t^2}{\left(\mu-\dfrac{\partial V}{\partial y}\right)^2}\,\eta^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

Op dezelfde wijze als in (XII) vindt men, dat men hiervoor kan schrijven:

$$2\,RT\,\xi=\frac{t^3\,(y-\beta)\,(y_1-y)\,\dfrac{d^2l}{dP^2}}{(y_1-\beta)\left(\mu-\dfrac{\partial V}{\partial y}\right)^2}\,\eta^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

waarin $\dfrac{d^2l}{dP^2}$ door (24) (XII) bepaald is. Hieruit volgt dat de door het punt H gaande kurve in fig. 4 in dit punt parabolisch gekromd is en de zijde BC in dit punt raakt. Daar in dit punt $y-\beta<0$, $y_1-y<0$, $y_1-\beta<0$ en $\dfrac{d^2l}{dP^2}>0$ is, zoo is ξ steeds negatief. Hieruit volgt dat deze parabool alleen het punt H met den driehoek gemeen heeft en verder geheel buiten den driehoek ligt. Alleen het punt H stelt dus eene vloeistof voor; hare andere punten hebben geen beteekenis.

(Wordt vervolgd).

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan: „*Over de functies van* HERMITE." (3de gedeelte).

12. Nadat het voorgaande geschreven was ontmoetten wij twee verhandelingen van den laatsten tijd die met ons onderwerp in verband staan. De eerste van den Heer H. GALBRUN getiteld: „Sur un développement d'une fonction à variable réelle en série de polynômes" voorkomende in het Bulletin de la Société mathématique de France T. XLI p. 24; de tweede van Prof. K. RUNGE „Ueber eine besondere Art von Integral-gleichungen" voorkomende in de Mathematische Annalen Bd 75 p. 130.

Naar aanleiding dezer beide verhandelingen wenschen wij nog eenige opmerkingen aan het voorgaande toe te voegen.

13. De Heer GALBRUN bespreekt dezelfde vraag die wij in Art. 7 behandelden en vindt dat eene functie $f(x)$ die tusschen twee willekeurige grenzen a en b aan de voorwaarden van DIRICHLET voldoet in eene reeks van den vorm

$$f(x) = A_0 H_0(x) + A_1 H_1(x) + \dots$$

kan ontwikkeld worden, waarin

$$A_n = \frac{1}{2^n n!} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_a^b e^{-\alpha^2} f(\alpha) H_n(\alpha)\, d\alpha.$$

Het eenige verschil met ons geval bestaat daarin dat wij in plaats van de grenzen a en b de grenzen $-\infty$ en $+\infty$ aannamen. Dit is echter geen essentieel verschil, want uitgaande van eene functie die voor alle waarden van x buiten het interval van a tot b, de waarde nul heeft, zoo vinden wij terstond de stelling van den Heer GALBRUN terug.

Bij zijne bewijsvoering, die geheel van de onze verschilt, maakt de Heer GALBRUN gebruik van twee interessante betrekkingen die we gemakkelijk uit onze vorige formules kunnen afleiden.

De eerste betrekking

$$\sum_0^n \frac{H_p(x) H_p(\alpha)}{2^p p!} = \frac{1}{2^{n+1} n!} \frac{H_{n+1}(x) H_n(\alpha) - H_n(x) H_{n+1}(\alpha)}{x - \alpha} \qquad (29)$$

is toch een eenvoudig gevolg van (5)

$$\begin{aligned} 2x H_n(x) &= H_{n+1}(x) + 2n H_{n-1}(x) \\ 2\alpha H_n(\alpha) &= H_{n+1}(\alpha) + 2n H_{n-1}(\alpha) \end{aligned} \qquad (n > 0)$$

Vermenigvuldigt men deze vergelijkingen respectievelijk met $H_n(\alpha)$ en $H_n(x)$ dan volgt door aftrekking

4

$$2(x-a)H_n(x)H_n(a) = H_{n+1}(x)H_n(a) - H_n(x)H_{n-1}(a)$$
$$- 2n\,[H_n(x)H_{n-1}(a) - H_{n-1}(x)H_n(a)].$$

Schrijft men deze betrekking uit voor $n = 0, 1, 2, .. n$ dan vindt men

1	$2(x-a)H_0(x)H_0(a) = H_1(x)H_0(a) - H_0(x)H_1(a)$
$\frac{1}{2\,.\,1!}$	$2(x-a)H_1(x)H_1(a) = H_2(x)H_1(a) - H_1(x)H_2(a) - 2[H_1(x)H_0(a) - H_0(x)H_1(a)]$
$\frac{1}{2^2\,.\,2!}$	$2(x-a)H_2(x)H_2(a) = H_3(x)H_2(a) - H_2(x)H_3(a) - 4[H_2(x)H_1(a) - H_1(x)H_2(a)]$
	. . . .
$\frac{1}{2^n\,.\,n!}$	$2(x-a)H_n(x)H_n(a) = H_{n+1}(x)H_n(a) - H_n(x)H_{n+1}(a) -$ $-2n[H_n(x)H_{n-1}(a) - H_{n-1}(x)H_n(a)].$

Vermenigvuldigt men deze vergelijkingen respectievelijk met de factoren die daarvoor geschreven zijn, dan vindt men na optelling juist de bovengenoemde betrekking.

De tweede betrekking

$$\sum_1^\infty \frac{H_n(x)H_{n-1}(x)}{2^n\,.\,n!} = e^{x^2}\int_0^x e^{-x^2}\,dx. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

laat zich gemakkelijk bewijzen met behulp van de formule (9).

Hiermede toch is

$$\sum_1^\infty \frac{H_n(x)H_{n-1}(x)}{2^n\,.\,n!} =$$

$$= -\frac{e^{2x^2}}{\pi}\sum_1^\infty \frac{1}{2^n\,.\,n!}\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}}\,u^n \cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right)du \int_0^\infty e^{-v^2}v^{n-1}\sin\left(xv - \frac{n\pi}{2}\right)dv$$

waarin

$$\frac{1}{v}\sum_1^\infty \frac{u^n v^n}{2^n\,.\,n!}\cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right)\sin\left(xv - \frac{n\pi}{2}\right) =$$

$$= \frac{\cos xu \sin xv}{v}\sum_1^\infty \frac{u^{2k}v^{2k}}{2^{2k}.(2k)!} - \frac{\sin xu \cos xv}{v}\sum_1^\infty \frac{u^{2k+1}v^{2k+1}}{2^{2k+1}(2k+1)!}$$

$$= \frac{\cos xu \sin xv}{v}\left(\frac{e^{\frac{uv}{2}} + e^{-\frac{uv}{2}}}{2} - 1\right) - \frac{\sin xu \cos xv}{v}\left(\frac{e^{\frac{uv}{2}} - e^{-\frac{uv}{2}}}{2}\right).$$

Voert men deze waarde in en let op de formules van Art. 6 dan ziet men dat alleen de term correspondeerende met -1 overblijft zoodat

$$\sum_{1}^{\infty} \frac{H_n(x) H_{n-1}(x)}{2^n \, . \, n!} = \frac{e^{2x^2}}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\frac{u^2+v^2}{4}} \frac{\cos xu \sin xv}{v} \, du \, dv \, .$$

Nu is

$$\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} \cos xu \, du = \sqrt{\pi} \, e^{-x^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

dus

$$\sum_{1}^{\infty} \frac{H_n(x) H_{n-1}(x)}{2^n \, . \, n!} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_0^\infty e^{-\frac{v^2}{4}} \frac{\sin xv}{v} \, dv \, .$$

Vermenigvuldigt men de vergelijking (a) met dx en integreert tusschen 0 en x, dan komt

$$\int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} \frac{\sin xu}{u} \, du = \sqrt{\pi} \int_0^x e^{-x^2} \, dx \, ,$$

zoodat

$$\sum_{1}^{\infty} \frac{H_n(x) H_{n-1}(x)}{2^n \, . \, n!} = e^{x^2} \int_0^x e^{-x^2} \, dx \, .$$

14. Prof. Runge geeft eene belangrijke toepassing van de functies van Hermite op de integraalvergelijking

$$f(u) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x) \, \varphi \, (u + x) \, dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

waarin $f(u)$ en $K(x)$ gegeven zijn en $\varphi(x)$ gevraagd wordt.

Hij stelt daartoe

$$K(x) = e^{-x^2} [a_0 H_0(x) + a_1 H_1(x) + a_2 H_2(x) + \ldots]$$
$$\varphi(x) = e^{-x^2} [b_0 H_0(x) + b_1 H_1(x) + b_2 H_2(x) + \ldots]$$

zoodat

$$f(u) = \Sigma \, a_m b_n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \, H_m(x) \, e^{-(u+x)^2} \, H_n \, (u + x) \, dx$$

hetgeen zich laat herleiden tot

$$f(u) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}} \sum^{\infty} (-1)^m \, a_m b_n \, e^{-\frac{u^2}{2}} \frac{H_{m+n}\left(\frac{u}{\sqrt{2}}\right)}{(\sqrt{2})^{m+n}} \, .$$

Wanneer nu $f(u)$ gegeven is en men ontwikkelt deze functie in den vorm

$$f(u)=\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}}e^{-\frac{u^2}{2}}\left[c_0+c_1\frac{H_1\left(\frac{u}{\sqrt{2}}\right)}{\sqrt{2}}+c_2\frac{H_2\left(\frac{u}{\sqrt{2}}\right)}{(\sqrt{2})^2}+\ldots\right]$$

dan moet

$$c_0=a_0b_0\ ,\ c_1=a_0b_1-a_1b_0\ ,\ c_2=a_0b_2-a_1b_1+a_2b_0,\ \text{enz.}$$

Zijn dus de grootheden c en a gegeven dan kan men hieruit de grootheden b en daarmede de functie $\varphi(x)$ bepalen. Natuurlijk kan men ook $f(u)$ en $\varphi(x)$ dus de grootheden c en b bekend aannemen en dan de grootheden a of de functie $K(x)$ bepalen.

15. Bovenstaande herleiding berust op de formule

$$H_n\left(\frac{x+y}{\sqrt{2}}\right)=\frac{1}{(\sqrt{2})^n}\left[H_n(x)+C_1^nH_{n-1}(x)H_1(y)+C_2^nH_{n-2}(x)H_2(y)+\ldots\right.$$
$$\left.+\ C_n^nH_n(y)\right] \quad (32)$$

waarin de grootheden C_i^n de binomiaalcoefficienten van de n^e macht voorstellen, die we op de volgende wijze kunnen afleiden.

Volgens Art. 8 II is

$$e^{-2hz-h^2}=1-h\,H_1(z)+\frac{h^2}{2!}H_2(z)-\frac{h^3}{3!}H_3(z)+\ldots\ ,\ . \quad (p)$$

Zij verder

$$F(x,y)=e^{-x^2-y^2}$$

dan is

$$F(x+k\ \ y+k)=F(xy)+k\left(\frac{\partial F}{\partial x}+\frac{\partial F}{\partial y}\right)+\frac{k^2}{2!}\left(\frac{\partial F}{\partial x^2}+2\frac{\partial^2F}{\partial x\partial y}+\frac{\partial^2F}{\partial y^2}\right)+\ldots$$

dus

$$e^{-(x+k)^2-(y+k)^2}e^{x^2+y^2}=e^{x^2+y^2}\left[e^{-x^2-y^2}+k\left\{e^{-y^2}\frac{d}{dx}\left(e^{-x^2}\right)+e^{-x^2}\frac{d}{dy}\left(e^{-y^2}\right)\right\}\right.$$
$$\left.+\frac{k^2}{2!}\left\{e^{-y^2}\frac{d^2}{dx^2}\left(e^{-x^2}\right)+2\frac{d}{dx}\left(e^{-x^2}\right)\frac{d}{dy}\left(e^{-y^2}\right)+e^{-x^2}\frac{d^2}{dx^2}\left(e^{-y^2}\right)\right\}+.\right](q)$$

of

$$e^{-2kx-2ky-2k^2}=1-k[H_1(x)+H_1(y)]+\frac{k^2}{2!}[H_2(x)+2H_1(x)H_1(y)+H_2(y)]+\ldots(9)$$

Stelt men nu in (p) $z=\frac{x+y}{\sqrt{2}}$ en in (q) $k=\frac{h}{\sqrt{2}}$ dan worden de eerste leden dezer vergelijkingen identiek en vindt men respectievelijk

$$e^{-(x+y)h\sqrt{2}-h^2}=1-h\,H_1\left(\frac{x+y}{\sqrt{2}}\right)+\frac{h^2}{2!}H_2\left(\frac{x+y}{\sqrt{2}}\right)-\ldots$$

$$e^{-(x+y)h\sqrt{2}-h^2}=1-\frac{h}{\sqrt{2}}[H_1(x)+H_1(y)]+\frac{h^2}{(\sqrt{2})^2 2!}[H_2(x)+2H_1(x)H_1(y)+H_2(y)].$$

Vergelijkt men nu de coëfficienten van $\frac{h_n}{n!}$ in de tweede leden dezer vergelijkingen dan vindt men de bovenstaande formule (31).

Om nu de integraal

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_m(x)\, e^{-(u+x)^2} H_n(u+x)\, dx$$

te herleiden, schrijven we

$$H_m(x) = (-1)^m e^{x^2} \frac{d^m}{dx^m} (e^{-x^2})$$

volgens (2), dan is

$$M = (-1)^m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^m}{dx^m} (e^{-x^2}) \,.\, e^{-(u+x)^2} H_n(u+x)\, dx.$$

Merken we nu op dat algemeen geldt

$$\int U \frac{d^m V}{dx^m} dx = (-1)^m \int V \frac{d^m U}{dx^m} dx +$$

$$+ \left[U \frac{d^{m-1} V}{dx^m} - \frac{dU}{dx} \frac{d^{m-2} V}{dx^{m-2}} + \ldots + (-1)^{m-1} \frac{d^{m-1} U}{dx^{m-1}} V \right]$$

dan ziet men, dat voor $U = e^{-(u+x)^2} H_n(u+x)$ en $V = e^{-x^2}$ het stuk tusschen haakjes aan de grenzen verdwijnt, zoodat

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \frac{d^m}{dx^m} [e^{-(u+x)^2} H_n(u+x)]\, dx$$

$$= (1)^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \frac{d^{m+n}}{dx^{m+n}} (e^{-(u+x)^2})\, dx$$

$$= (-1)^m \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2-(u+x)^2} H_{m+n}(u+x)\, dx$$

of, als men stelt

$$u = v\sqrt{2} \qquad x = \frac{\xi - v}{\sqrt{2}}$$

$$M = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} e^{-v^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_{m+n}\left(\frac{\xi + v}{\sqrt{2}}\right) d\xi.$$

Schrijft men nu voor $H_{m+n}\left(\frac{\xi + v}{\sqrt{2}}\right)$ hare waarde uit (32), dan herleidt zich de integraal tot die van den eersten term, dus

$$M = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}} e^{-v^2} \frac{H_{m+n}(v)}{(\sqrt{2})^{m+n}}$$

$$M = \frac{(-1)^m}{\sqrt{2}}\, e^{-\frac{u^2}{2}} \frac{H_{m+n}\left(\frac{u}{\sqrt{2}}\right)}{(\sqrt{2})^{m+n}}.$$

16. Vergelijken we nu de vorige oplossing van de integraalvergelijking (31) met de formeele oplossing welke gegeven is door Prof. K. SCHWARZSCHILD in de Astronomische Nachrichten Bd. 185 N°. 4422.

Stelt men in

$$\int_0^\infty A\,(t\,.\,s)\,F\,(s)\,ds = B\,(t)$$

$$t = e^{-u}, \quad s = e^{-x}$$

dan komt

$$\int_{-\infty}^{\infty} A\,(e^{-(u+x)})\,F\,(e^{-x})\,e^{-x}\,dx = B\,(e^{-u})$$

of, invoerende

$$e^{-x}\,F\,(e^{-x}) = K\,(x)$$
$$A\,(e^{-(u+x)}) = \varphi\,(u+x)$$
$$B\,(e^{-u}) = f(u)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(x)\,\varphi\,(u+x)\,dx = f(u).$$

SCHWARZSCHILD stelt nu, na vermenigvuldiging met $e^{-i\lambda u}\,du$ en integratie tusschen $-\infty$ en $+\infty$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(u)\,e^{-i\lambda u}\,du = \int_{-\infty}^{\infty} K\,(x)\,dx \int_{-\infty}^{\infty} \varphi\,(u+x)\,e^{-i\lambda u}\,du$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} K\,(x)\,e^{i\lambda x}\,dx \int_{-\infty}^{\infty} \varphi\,(v)\,e^{-i\lambda v}\,dv$$

$$f\,(u) = \int_{-\infty}^{\infty} F\,(\lambda)\,e^{i\lambda u}\,du \quad \text{dus} \quad F\,(\lambda) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f\,(u)\,e^{-i\lambda u}\,du$$

$$K\,(x) = \int_{-\infty}^{\infty} L\,(\lambda)\,e^{i\lambda x}\,dx \quad ,, \quad L\,(\lambda) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} K\,(x)\,e^{-i\lambda x}\,dx$$

$$\varphi\,(v) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi\,(\lambda)\,e^{i\lambda v}\,dv \quad ,, \quad \Phi\,(\lambda) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \varphi\,(v)\,e^{-i\lambda v}\,dv$$

zoodat

$$F(\lambda) = 2\pi L(-\lambda)\, \Phi(\lambda)$$

of

$$L(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \frac{F(-\lambda)}{\Phi(-\lambda)}$$

Vermenigvuldigt men dit met $e^{i\lambda x}\, d\lambda$ en integreert tusschen $-\infty$ en $+\infty$, dan komt

$$K(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(-\lambda)}{\Phi(-\lambda)} e^{i\lambda x}\, d\lambda.$$

Vergelijken we nu dit resultaat met het vorige, dan is

$$F(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(u)\, e^{-i\lambda u}\, du$$

of

$$F(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\lambda u}\, e^{-\frac{u^2}{2}} \left(c_0 + c_1 \frac{H_1\left(\frac{u}{\sqrt{2}}\right)}{\sqrt{2}} + c_2 \frac{H_2\left(\frac{u}{\sqrt{2}}\right)}{(\sqrt{2})^2} + \ldots \right) du.$$

Herleiden we nu den algemeenen term dezer reeks

$$P_n = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{u^2}{2}} H_n\left(\frac{u}{\sqrt{2}}\right) e^{-i\lambda u}\, du = \sqrt{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-v^2} H_n(v)\, e^{-i\lambda v\sqrt{2}}\, dv$$

dan blijkt al aanstonds dat voor $n = 2k$ het imaginaire deel dezer integraal verdwijnt en voor $n = 2k + 1$ het reëele deel. Dus voor $n = 2k$

$$P_{2k} = \sqrt{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-v^2} H_{2k}(v) \cos(\lambda\, v \sqrt{2})\, dv\,.$$

Stelt men hierin, volgens Art. 8 II

$$\cos(\lambda\, v\sqrt{2}) = e^{-\frac{\lambda^2}{2}} \sum_{0}^{\infty} (-1)^p \frac{\lambda^{2p}}{2^p (2p)!} H_{2p}(v)$$

dan volgt uit de formules (6) en (7) terstond

$$P_{2k} = (-1)^k\, 2^{\frac{2k+1}{2}} \sqrt{\pi}\, e^{-\frac{\lambda^2}{2}} \lambda^{2k}.$$

Op dezelfde wijze vindt men

$$P_{2k+1} = -\, i\, (-1)^k\, 2^{k+1} \sqrt{\pi}\, e^{-\frac{\lambda^2}{2}} \lambda^{2k+1}$$

zoodat

$$F(\;\;=\frac{e^{-\frac{\lambda^2}{2}}}{2\sqrt{2\pi}}\left[\Sigma\frac{c_{2k}}{2^k}P_{2k}-i\,\Sigma\frac{c_{2k+1}}{2^{\frac{2k+1}{2}}}P_{2k+1}\right]$$

$$=\frac{1}{2}e^{-\frac{\lambda^2}{2}}[\Sigma(-1)^k c_{2k}\lambda^{2k}-i\,\Sigma(-1)^k c_{2k+1}\lambda^{2k+1}].$$

Evenzoo vindt men

$$\Phi(\lambda)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi(v)e^{-i\lambda v}dv=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-i\lambda v}e^{-v^2}[b_0+b_1H_1(v)+b_2H_2(v)+\ldots]\,dv$$

$$=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}e^{-\frac{\lambda^2}{4}}[\Sigma(-1)^h b_{2k}\lambda^{2k}-i\,\Sigma(-1)^k b_{2k+1}\lambda^{2k+1}]$$

zoodat

$$K(x)=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{\lambda^2}{4}}\frac{\Sigma(-1)^k c_{2k}\lambda^{2k}+i\Sigma(-1)^k c_{2k+1}\lambda^{2k+1}}{\Sigma(-1)^k b_{2k}\lambda^{2k}+i\Sigma(-1)^k b_{2k+1}\lambda^{2k+1}}e^{i\lambda x}\,dx.$$

Wanneer nu de voorwaarden

$$c_0=a_0b_0\qquad c_1=a_0b_1-a_1b_0\qquad c_2=a_0b_2-a_1b_1+a_2b_0,\ldots$$

vervuld zijn, moet $K(x)$ den vorm

$$e^{-x^2}[a_0H_0(x)+a_1H_1(x)+a_2H_2(x)+\ldots]$$

aannemen. Om dit aan te toonen merken wij op dat zoo bovenstaande voorwaarden vervuld zijn

$$\frac{\Sigma(-1)^k c_{2k}\lambda^{2k}+i\Sigma(-1)^k c_{2k+1}\lambda^{2k+1}}{\Sigma(-1)^k b_{2k}\lambda^{2k}+i\Sigma(-1)^k b_{2k+1}\lambda^{2k+1}}=a_0-a_2\lambda^2+a_4\lambda^4\ldots-i(a_1\lambda-a_3\lambda^3+\ldots)$$

zoodat

$$K(x)=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{\lambda^2}{4}}[\Sigma-1)^k a_{2k}\lambda^{2k}-i\Sigma(-1)^k a_{2k+1}\lambda^{2k+1}](\cos\lambda x+i\sin\lambda x)d\lambda$$

$$=\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{\lambda^2}{4}}[\cos\lambda x\,\Sigma(-1)^k a_{2k}\lambda^{2k}+\sin\lambda x\,\Sigma(-1)^k a_{2k+1}\lambda^{2k+1}]\,d\lambda.$$

Nu is volgens (9)

$$H_{2k}(x)\,e^{-x^2}=\frac{(-1)^k}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{\lambda^2}{4}}\lambda^{2k}\cos\lambda x\,d\lambda$$

$$H_{2k+1}(x)\,e^{-x^2}=\frac{(-1)^k}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{\lambda^2}{4}}\lambda^{2k+1}\sin\lambda x\,d\lambda$$

derhalve

$$K(x) = e^{-x^2}\,[a_0\,H_0\,(x) + a_1\,H_0\,(x) + a_2\,H_2\,(x) + \ldots].$$

17. In verband met Art. 9 kunnen we uit formule (32) nog een belangrijk gevolg afleiden.

Uit deze formule toch volgt

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_n\left(\frac{x+y}{\sqrt{2}}\right) dy = \frac{\sqrt{\pi}}{(\sqrt{2})^n} H_n(x).$$

Stelt men hierin

$$x + y = \alpha\sqrt{2}$$

dan komt

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-\alpha\sqrt{2})^2}\,H_n(\alpha)d\alpha = \frac{\sqrt{\pi}}{(\sqrt{2})^{n+1}}\,H_n(x)$$

of stellende

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{2^{\frac{n}{2}}\sqrt{n!}\,\sqrt[4]{\pi}}\,e^{-\frac{x^2}{2}}H_n(x)$$

$$\varphi_n(x) = \frac{(\sqrt{2})^{n+1}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{3}{2}\left(x^2 - \frac{4}{3}\alpha x\sqrt{2} + \alpha^2\right)} \varphi_n(\alpha)d\alpha$$

zoodat, op dezelfde wijze als in Art. 9

$$\lambda_n = (\sqrt{2})^{n+1}, \quad K(x,\alpha) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{3}{2}\left(x^2 - \frac{4}{3}\alpha x\sqrt{2} + \alpha^2\right)}.$$

Hier evenwel is $K(x\,.\,\alpha)$ eindig voor x en α $\pm\infty$, wat daar niet het geval was.

Derhalve is

$$K(x,\alpha) = \sum_0^{\infty} \frac{\varphi_n(x)\varphi_n(\alpha)}{\lambda_n}$$

of

$$e^{-(x^2 - 2x\alpha\sqrt{2} + \alpha^2)} = \sum_1^{\infty} \frac{H_n(x)\,H_n(\alpha)}{2^{\frac{3n+1}{2}}\,n!}$$

wat zich met behulp van de vergelijking (9) gemakkelijk laat verifieeren.

18. Volgens de theorie der integraalvergelijkingen moet de determinant $D(\lambda)$ van de kern $K(x,\alpha)$ nul zijn voor de oneindig vele waarden $\lambda = (\sqrt{2})^{n+1}$ $(n = 0, 1, 2\ldots)$.

Om dit te onderzoeken schrijven we $D(\lambda)$ in den vorm van PLEMELJ [1])

$$\frac{D'(\lambda)}{D(\lambda)} = -(a_1 + a_2\lambda + a_3\lambda^2 + \ldots)$$

waarin

$$a_1 = \int_{-\infty}^{\infty} K(xx)dx, a_2 = \int_{-\infty}^{\infty} K_1(x.x)dx, a_3 = \int_{-\infty}^{\infty} K_2(x\ x)dx, \ldots$$

$$K_n(x,\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x,y)\, K_{n-1}(y,\alpha)\, dy \quad (n = 1,2.3\ldots)$$

en

$$K_0(y.\alpha) = K(y.\alpha).$$

Bepalen we nu uit $K(xy)$, die we schrijven

$$K(xy) = Ae^{-hx^2+2kxy-ly^2}$$

de grootheden $K_n(xy)$ die dezelfde gedaante aannemen

$$K_n(xy) = A_n e^{-h_n x^2 + 2k_n xy - l_n y^2}.$$

Men heeft dan

$$K_n(x.\alpha) = AA_{n-1}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(l+h_{n-1})\, y^2 + 2(kx + k_{n-1}\alpha)y - (hx^2 + l_{n-1}\alpha^2} dy$$

welke integraal gemakkelijk te bepalen is, want

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-fy^2+2gy-h}\, dy = e^{\frac{g^2-fh}{f}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-f\left(y-\frac{g}{f}\right)^2} dy$$

$$= e^{\frac{g^2-fh}{f}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{f}}.$$

Men vindt zoo

$$A_n\, e^{-h_n x^2 + 2k_n x\alpha - l_n\alpha^2} =$$

$$= \frac{A\, A_{n-1}}{\sqrt{h+h_{n-1}}} \sqrt{\pi}\; e^{-\left(h - \frac{k^2}{l+h_{n-1}}\right)x^2 + 2\frac{kk_{n-1}}{l+h_{n-1}}x\alpha - \left(l_{n-1} - \frac{k_{n-1}{}^2}{l+h_{n-1}}\right)\alpha^3}$$

waaruit volgt

$$A_n = \frac{A\, A_{n-1}}{\sqrt{h+h_{n-1}}}\sqrt{\pi},\ h_n = h - \frac{k^2}{l+h_{n-1}},\ k_n = \frac{k\, k_{n-1}}{l+h_{n-1}},\ l_n = l_{n-1} - \frac{k_{n-1}}{l+h_{n-1}}.$$

Nu is gegeven

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi}},\ h = \frac{3}{2},\ k = \sqrt{2}\, l = \frac{3}{2}$$

[1]) Monatshefte f. Math. und Phys. 1904 p 121.

dus komt

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{3\pi}}, \quad h_1 = \frac{5}{6}, \quad k = \frac{2}{3}, \quad l_1 = \frac{5}{6}$$

$$A_2 = \frac{1}{\sqrt{7\pi}}, \quad h_2 = \frac{9}{14}, \quad k_2 = \frac{2\sqrt{2}}{7}, \quad l_2 = \frac{9}{14}$$

$$A_3 = \frac{1}{\sqrt{15\pi}}, \quad h_3 = \frac{17}{30}, \quad k_3 = \frac{4}{15}, \quad l_3 = \frac{17}{30}$$

dus algemeen

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{(2^{n+1}-1)\pi}}, \quad h_n = \frac{2^{n+1}+1}{2(2^{n+1}-1)} = l_n \quad k_n = \frac{2^{\frac{n+1}{2}}}{2^{n+1}-1}.$$

Hieruit bepaalt men nu

$$a_{n+1} = \int_{-\infty}^{\infty} K_n(xx)\,dx = \frac{1}{\sqrt{(2^{n+1}-1)\,\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2^{\frac{n+1}{2}}-1}{2^{\frac{n+1}{2}}+1}x^2}\,dx = \frac{1}{2^{\frac{n+1}{2}}-1}.$$

Construeert men nu volgens Weierstrass eene holomorphe functie $f(\lambda)$ met wortels

$$\lambda = \sqrt{2}, \quad \lambda = (\sqrt{2})^2, \quad \lambda = (\sqrt{2})^3 \ldots$$

dan is

$$\frac{f(\lambda)}{f(0)} = e^{G(\lambda)} \prod_{n=0}^{\infty}\left(1 - \frac{\lambda}{(\sqrt{2})^{n+1}}\right)$$

of aannemende $f(0) = 1$, $G(\lambda) = 0$, en $\frac{1}{\sqrt{2}} = r$

$$f(\lambda) = \prod_{n=0}^{\infty}(1 - \lambda r^{n+1}).$$

Derhalve

$$-\frac{f'(\lambda)}{f(\lambda)} = \frac{r}{1-r\lambda} + \frac{r^2}{1-r^2\lambda} + \frac{r^3}{1-r^3\lambda} + \ldots$$

Ontwikkelt men nu het 2e lid naar opklimmende machten van λ dan is

$$-\frac{f'(\lambda)}{f(\lambda)} = \sum_1^{\infty} r^p + \lambda \sum_1^{\infty} r^{2p} + \lambda^2 \sum_1^{\infty} r^{3p} + \ldots$$

Vergelijken we dit nu bij

$$-\frac{D'(\lambda)}{D(\lambda)} = a_1 + a_2\lambda + a_3\lambda^2 + \ldots$$

dan ziet men dat $f(\lambda) = D(\lambda)$ want $f(0) = D(0) = 1$ en

$$a_{n+1} = \sum_{p=1}^{\infty} r^{(n+1)p} = \frac{r^{n+1}}{1-r^{n+1}} = \frac{1}{2^{\frac{n+1}{2}}}.$$

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer W. D. HELDERMAN, een mededeeling aan: „*De allotropie van Kadmium*. III”.

Het elektromotorisch gedrag van kadmium.

1. Het dilatometrisch onderzoek van kadmium, dat langs galvanischen weg was bereid, had het resultaat geleverd [1]), dat dit materiaal zich tijdens de elektrolyse afzet in een vorm, die bij de heerschende temperatuur niet stabiel is. Dit is geheel analoog met hetgeen bij de elektrolyse van tinoplossingen geschiedt: volgens de onderzoekingen van ERNST COHEN en E. GOLDSCHMIDT [2]) ontstaat niet, gelijk men zou verwachten, *grauw* tin, indien men eene tinoplossing beneden 18° elektrolyseert, maar de bij die temperatuur metastabiele vorm. In de volgende regels geven wij een beknopt overzicht der onderzoekingen, die ten doel hadden het produkt, dat zich bij de elektrolyse van kadmium-oplossingen vormt, nader te definieeren [3]).

2. Door HULETT [4]) is een „low voltage standard cell” beschreven, die als volgt is samengesteld:

Cd	kadmiumsulfaatoplossing van willekeurige koncentratie	Cd-amalgaam 12.5 gew. %

Zij heeft bij 25°.0 een E.M.K. van 0.0505 Volt en laat zich op 0.0005 Volt reproduceeren. Essentieel is, dat de kadmiumelektrode dezer cel langs galvanischen weg zij gevormd. HULETT heeft dit materiaal als negatieve pool zijner cel gekozen op grond der onderzoekingen van TH. W. RICHARDS en LEWIS [5]), die hadden aangetoond, dat, in tegenstelling met vaste elektroden, die langs anderen weg waren gevormd, deze een elektrisch scherp gedefinieerd materiaal vormen. Bij de piëzochemische onderzoekingen van ERNST COHEN en SINNIGE [6]) over deze cel is gebleken, dat zij zich inderdaad voortreffelijk laat reproduceeren.

3. Een enkel woord over de formeering van dergelijke cellen volgens HULETT (H.C.), die ook bij de hier te beschrijven proeven een belangrijke rol spelen, moge hier plaats vinden.

[1]) Verslagen **22**, 1294 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 225 (1905).
[3]) De uitvoeriger mededeeling zal in de Zeitschr. f. physik. Chemie verschijnen.
[4]) Trans. Americ. Electrochem. Society **7**, 353 (1905).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 1 (1899).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909).

In een glazen buisje (Fig. 1 A) 1 cm. wijd en 5 cm. hoog wordt in den bodem een dunne platinadraad gesmolten, die aan de binnen-

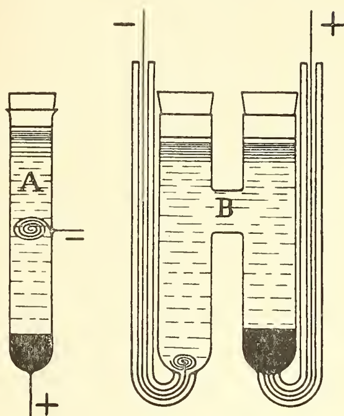


Fig. 1.

zijde van het buisje eindigt. Twee of drie cm. boven den bodem is een tweede platinadraadje door den glaswand gesmolten. Die draad is in het buisje spiraalvormig opgerold. Men brengt op den bodem eenige grammen 10 à $12^1/_2$ gew. $^0/_0$ kadmiumamalgaam, daarboven een kadmiumsulfaatoplossing van willekeurige koncentratie (ook kristallen mogen aanwezig zijn) daar de E.M.K. der cel onafhankelijk is van die koncentratie.

Daarna wordt op de spiraal metallisch kadmium neergeslagen, in minimo 18 mgr. Te dien einde schakelt men de H. C. in een stroomloop, die behalve een akkumulator een milliampèremeter en een weerstand bevat. Men werkt met 1 à 2 milliampère (= 1 à 2 milligr. Cd per uur).

Nadat er voldoende kadmium op de spiraal is neergeslagen, is de cel tot gebruik gereed. Eventueel kan men haar van boven dichtsmelten.

4. In het bizonder dient nu de aandacht te worden gevestigd op de volgende woorden van Hulett, die voor onze proeven van groot belang bleken te zijn: „The electromotive force of these cells is high when the cadmium is freshly deposited, and the length of time required to reach the normal value seems to depend on the thickness of the deposit. Air free cells and those saturated with

$Cd(OH)_2$ behave like the others and I have as yet no explanation of the high e. m. f. of newly constructed cells." Onze tabel I geeft een overzicht van dien potentiaalval van nieuw geformeerde cellen. Hij bedraagt ongeveer 1 millivolt.

TABEL I.

Temperatuur 25°.0.
E. M. K. in Volts.

Nummer der cel.	Onmiddellijk na de formeering	Na 1 dag	Na 2 dagen	Na 3 dagen	Na 4 dagen	Na 5 dagen	Na 7 dagen	Na 8 dagen
a.	0.05156	0.05105	0.05084	0.05078	0.05070	0.05065	0.05052	0.05052
b.	0.05143	0.05099	0.05082	0.05076	0.05068	0.05067	0.05054	0.05056
c.	0.05154	0.05103	0.05084	0.05076	0.05070	0.05067	0.05056	0.05058
d.	0.05151	0.05099	0.05082	0.05076	0.05070	0.05067	0.05056	0.05056
e.	0.05162	0.05113	0.05090	0.05084	0.05074	0.05070	0.05058	0.05058

5. Deze en alle later te beschrijven bepalingen der E. M. K. werden uitgevoerd volgens de kompensatiemethode van Poggendorff. De gebruikte weerstanden waren door de Phys.-Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg gekontroleerd. Hetzelfde was 't geval met de gebruikte thermometers. De beide normaalelementen (Weston), die als standaarden dienst deden, stonden in een thermostaat, die steeds op 25°.0 werd gehouden. Als nulinstrument gebruikten wij een spiegelgalvanometer volgens Desprez-d'Arsonval, die volgens Julius trilvrij was opgehangen. De aflezing geschiedde met behulp van een kijker en schaal; 0.02 millivolt kon nog gemakkelijk worden bepaald.

6. Daar voor onze aanstonds te beschrijven metingen de opheffing dezer veranderlijkheid der E. M. K. van groot belang was, hebben wij allereerst de reden daarvan opgespoord. Wij meenden haar te kunnen vinden in het elektromotorisch gedrag der kadmium-amalgamen, dat speciaal door H. C. Bijl [1]) zeer uitvoerig is bestudeerd.

Fig. 2 geeft Bijl's resultaten, voorzoover die hier voor ons vraagstuk van belang zijn. De krommen in deze teekening stellen de E. M. K. (ordinaten) voor van cellen, die volgens het schema:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).

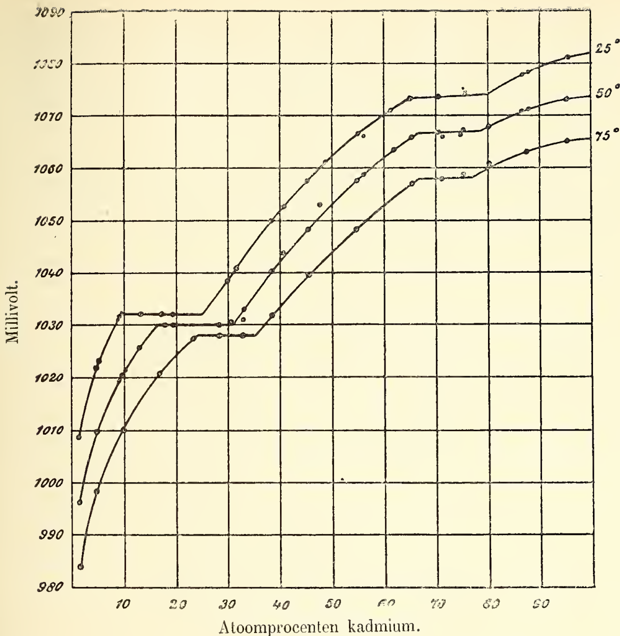


Fig. 2.

Cd-amalgaam x-atoom %	Kadmiumsulfaatoplossing (765.4 gr. Cd SO_{4} $^8/_3$ H_2O per Liter)	Hg_2SO_4 — Hg

zijn samengesteld, terwijl de abscissen atoomprocenten kadmium der gebruikte amalgamen aanduiden.

Uit de figuur zien wij, dat de E.M.K. dier cellen bij 25° onafhankelijk is van de samenstelling van het gebruikte kadmiumamalgaam, zoolang de koncentratie daarvan tusschen 9.0 en 24.4 atoom-% (d. i. 5.9 en 15.4 gew. %) ligt. Daalt zij echter beneden 5.9 gew. %, (men geraakt dan uit het gebied der heterogene kadmiumamalgamen in het homogene gebied; zie Fig. 3 in Bijl's publikatie) dan wordt zij in hooge mate afhankelijk daarvan en wel in dien zin, dat het potentiaalverschil tegen zuiver kadmium met *afneming* der kadmiumkoncentratie *stijgt*.

7. In het licht dezer feiten wordt nu de hooge E.M.K. der H.C. onmiddellijk na haar formeering duidelijk. Tijdens de elektrolyse wordt het kadmium, dat zich op de spiraal afzet, onttrokken aan de bovenste laag van het gebruikte 12.5 gew. °/₀ (of hooger gekoncentreerd) amalgaam, dat aanvankelijk een tweephasen-systeem is. De mogelijkheid bestaat nu, dat die bovenlaag ten gevolge der kadmiumonttrekking een eenphasen-systeem wordt en daarmede stijgt zijne E.M.K. tegen zuiver kadmium bij voortzetting der elektrolyse. Na de formeering zal dus de E.M.K. te hoog zijn. Op den duur zal er kadmium naar de bovenlaag diffundeeren en daarmede wordt die laag weer een tweephasensysteem : de E.M.K. daalt en wordt konstant.

8. Ten einde de juistheid dezer onderstelling aan de proef te toetsen, werd de volgende weg ingeslagen. In een glazen vaatje (voorgesteld in Fig. 1B) werden aan beide zijden platinaspiralen aangebracht op de wijze als de figuur aangeeft. Rechts werd een kadmiumamalgaam van 1 gew. °/₀ (99 gew. dln. kwik, 1 gew. dl. Cd) ingebracht. Dit amalgaam is bij gewone temperatuur een volkomen vloeibaar éénphasen-systeem. Het vaatje werd verder gevuld met een verdunde kadmiumsulfaatoplossing (half-verzadigd bij 15° C.). Men formeert de cel op de bovenbeschreven wijze (stroomsterkte 1 milliampère). Nadat er 20 à 25 milligram kadmium op de linksche spiraal zijn neergeslagen, verbindt men de rechtsche kapillair aan een waterstraalluchtpomp en verwijdert het vloeibare amalgaam volkomen. Daarna brengt men in het rechtsche been een aantal stukjes van een 12.5 gew. °/₀ kadmiumamalgaam. Worden nu de aldus geformeerde cellen op 25°.0 gebracht, dan blijkt, dat zij allen *onmiddellijk* de juiste E.M.K. bezitten, nl. 0.0503 Volt. De juistheid der boven gegeven verklaring is hiermede bewezen.

9. Op de hier geschetste wijze hebben wij al onze cellen geformeerd: men behoeft dan niet meer 8 à 14 dagen te wachten, eer het elektromotorisch evenwicht zich heeft ingesteld, maar kan de cellen onmiddellijk gebruiken.

10. Bij het dilatometrisch onderzoek van kadmium, dat langs galvanischen weg was bereid (zie onze tweede mededeeling) was gevonden, dat dit materiaal zich alleen dan bij temperaturen beneden 100° omzet, wanneer het gedurende zekeren tijd bij 50° resp. 100° met een kadmiumsulfaatoplossing in aanraking is geweest. Het vermoeden ligt nu voor de hand, dat tijdens de elektrolyse uitsluitend γ-kadmium ontstaat (de modifikatie, die bij hooge temperatuur de

stabiele is). Dan zou deze bij 100° (in aanraking met de sulfaatoplossing) in β-kadmium, bij 50° in α-kadmium zijn overgegaan.

Mocht nu inderdaad bij elektrolyse van kadmiumoplossingen bij gewone temperatuur de metastabiele γ-vorm worden neergeslagen, (analoog met hetgeen bij tinoplossingen geschiedt), dan zouden de tot dusverre onderzochte cellen volgens HULETT dit materiaal als negatieve elektrode moeten bevatten. Mocht zij, door welke oorzaak ook, bij de heerschende temperatuur en den heerschenden druk (1 atm.) in de stabiele modifikatie overgaan, dan zou zich dit door een *daling* der E.M.K. der cel moeten verraden.

Eenerzijds verkeert men in dit geval in zeer gunstige omstandigheden om de stabilisatie (overgang in α-kadmium) te kunnen doen intreden, daar het langs galvanischen weg neergeslagen kadmium zeer fijn verdeeld en door een elektrolyt omgeven is, terwijl de hoeveelheid, die zich moet omzetten, slechts 20 à 30 mgr. bedraagt, dus zóó gering is, dat de omzetting, indien zij intreedt, spoedig geheel kan zijn afgeloopen. Aan den anderen kant echter, en hierop moet men bij onderzoekingen als deze zijn voorbereid, blijft de mogelijkheid bestaan, dat de omzetting, die *spontaan* moet intreden, geheel uitblijft, indien het langs elektrolytischen weg gevormde metaal slechts uit één enkele modifikatie bestaat, daar de noodige kiemen dan ontbreken.

11. Dat de stabilisatie gewoonlijk moeilijk intreedt, blijkt behalve uit onze dilatometrische waarnemingen, uit tal van andere feiten. Zoo b.v. uit de proeven van W. JAEGER,[1]) ERNST COHEN,[2]) BIJL[3]) en HULETT,[4]) die allen dezelfde E.M.K. (50 millivolt bij 25°) voor cellen hebben gevonden, die volgens het schema:

Galvanisch Cd	Kadmiumsulfaat-oplossing	Cd-amalgaam 12,5 gew. %

waren samengesteld.

Hoe hardnekkig die stabiliseering kan uitblijven, zou ook zijn af te leiden uit HULETT's mededeeling[5]): „many of these cells are still in good order after five years." Dit zou in volkomen overeenstemming zijn met onze eigen ervaringen: CLARK-elementen, die $ZnSO_4 . 6 H_2O$ als „Bodenkörper" bevatten, hebben reeds gedurende 5 jaren dezelfde E.M.K. behouden, niettegenstaande zij bij kamertemperatuur, d.i. 25 graden beneden het overgangspunt van $ZnSO_4 . 6 H_2O$ worden

[1]) Wied. Ann. **65**, 106 (1898).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 612 (1900).

[3]) Zeitschr. f physik. Chemie **41**, 641 (1902).

[4]) Trans. Amer. Electrochem. Soc. **7**, 333 (1905).

[5]) Trans. Amer. Electrochem. Soc. **15**, 435 (1909).

bewaard. Evenals de door HULETT gebruikte H.C. waren zij na het formeeren dichtgesmolten.

12. Op grond van het hierboven meegedeelde moest worden verwacht, dat zelfs onder omstandigheden, die gunstig waren voor de stabilisatie van het kadmium der negatieve elektrode, van een zeker aantal H.C. slechts enkele die stabilisatie zouden vertoonen.

Den 11den December 1913 werden drie H.C. (N°. 1, 2 en 5) op de boven (§ 3) beschreven wijze bij kamertemperatuur geformeerd (30 mgr. Cd op de spiralen); daarna werd het 1 gew. °/₀ amalgaam door een 12.5 gew. °/₀ amalgaam vervangen. De E.M.K. bleek bij 25°.0 C. 0.0503 Volt te zijn. Zij werden nu gedurende 2 maanden bij kamertemperatuur bewaard. 26 Febr. 1914 werden zij wederom bij 25°.0 C. opgemeten. Toen bleek, dat de E.M.K. van 1, 2 en 5 op 0.0475 Volt was gedaald en bij 25°.0 C. konstant die waarde vertoonde. Er was dus een *daling* in de E.M.K. ingetreden, gelijk men die bij intreden der stabiliseering moest verwachten.

13. Onmiddellijk daarna werden twee nieuwe cellen N°. 6 en 7 geformeerd op geheel dezelfde wijze als 1, 2 en 5. Na het formeeren was haar E. M. K. bij 25°.0 C. 0.04847 resp. 0.04795 Volt. Enkele dagen later waren die waarden konstant geworden: cel 6 : 0.04788; cel 7 : 0.04778 Volt. In deze cellen is dus de stabiliseering reeds tijdens de elektrolyse begonnen.

14. Ten einde na te gaan, of men bij aanwezigheid van kiemen der meest stabiele (α) modifikatie bij de elektrolyse bij 15° C. steeds α-kadmium krijgt, werden de cellen 6 en 7 opnieuw in een stroomloop geschakeld. (Stroomsterkte 1 milliampère), zoodat er op het reeds aanwezige α-kadmium ± 30 mgr. nieuw metaal werd afgescheiden. Na deze formeering werd het in die cellen aanwezig 12.5 gew. °/₀ amalgaam door nieuw amalgaam vervangen, terwijl ook de sulfaatoplossing werd vernieuwd.

De E. M. K. der cellen (bij 25°.0 C.) bleek nu weder 0.05026 Volt te zijn: er had zich dus op het α-kadmium de modifikatie met hooger potentiaal (γ-kadmium) afgezet.

15. Bij voortzetting van het onderzoek bleek, dat men nu eens cellen van 47, dan weer die van 50 millivolt kreeg, wanneer de elektrolyse bij kamertemperatuur werd uitgevoerd.

Daar nu het dilatometrisch onderzoek had geleerd, dat de stabilisatie bij ongeveer 50° met groote snelheid verloopt, werd

onderzocht, of men door formeering der cellen bij die temperatuur cellen van 47 millivolt kon maken. Te dien einde werden eenige cellen (C en O) tijdens de formeering, die overigens op geheel dezelfde wijze als vroeger geschiedde, in een oliethermostaat bij 47°.9 gehouden. Daarna werd het verdunde amalgaam door een 8.5 gew. $^0/_0$ amalgaam vervangen, terwijl ook de sulfaatoplossing werd vernieuwd. Dat wij thans een 8.5 gew. $^0/_0$ amalgaam gebruikten in plaats van een 12.5 gew. $^0/_0$, vond daarin zijn reden, dat de bedoelde cellen later ook bij 0° zouden worden onderzocht. Bij die temperatuur is het 12.5 gew. $^0/_0$ geen tweephasensysteem meer, het meer verdunde wel.

Aldus werd bij 25°.0 gevonden:

Cel C: 0.04745 Volt.
Cel O: 0.05022 „

Het kadium in een der beide cellen (C) was dus tijdens de elektrolyse bij 47°.9 gestabiliseerd, terwijl het in de andere (O) metastabiel was gebleven.

16. Ten einde de tot dusverre verkregen resultaten nader te kontroleeren, werd ook bij 0° C. de E. M. K. der stabiele en metastabiele cellen onderzocht. Mocht het verschil in E. M. K. inderdaad zijn toe te schrijven aan de aanwezigheid van α-kadmium (stabiel) in C en γ-kadmium (metastabiel) in O, dan zou het verschil in E. M. K., dat bij 25°.0 C. 2,8 millivolt bedraagt, bij 0° grooter moeten worden, daar wij dan verder van het metastabiele overgangspunt α-kadmium $\rightleftarrows \gamma$-kadmium verwijderd zijn.

De metingen bij 0° C. leverden het volgende resultaat:

E. M. K. van cel C: 0.05225 Volt.
„ van cel O: 0.05626 „

Terwijl dus bij 25°.0 C. het verschil in E. M. K. tusschen cel O en cel C **2.8** millivolt bedroeg, is het thans, in overeenstemming met de verwachting (op **4.0** millivolt) gestegen.

17. In het licht der tot dusverre meegedeelde resultaten worden thans ook eenige verschijnsels begrijpelijk, waarvan Hulett in zijne mededeeling spreekt en voor welke hij eene verklaring niet heeft gegeven. Hij schrijft: „A number of cells were made with addition of $Cd(OH)_2$ thinking this might make a more uniform cadmium deposit; also the air was completely removed from three before sealing, and in others the air was removed and the cell saturated with nitrogen and with hydrogen. All of these gave very variable results, but in each case only 10 milligrams of cadmium had been

deposited on the spiral, and I have lately learned this is too little cadmium, since some cells set up as above described, excepting that only 10 mg. of cadmium was deposited on each spiral, showed the same irregularities and tendency to constantly decreasing electromotive force. These cells were recently all discharged and then reversing the current about 26 mg. of cadmium was deposited on each platinum spiral, and they seem to be all coming together nicely and to the value indicated by the old cells".

18. Wij kunnen HULETTS waarneming geheel bevestigen, met dien verstande echter, dat sommige cellen, welke slechts 10 mgr. kadmium bevatten, en die bij kamertemperatuur waren geformeerd, onmiddellijk daarna bij 25°.0 C. eene E. M. K. van 0.0502 Volt bezaten, en dat deze E. M. K. voortdurend daalde, om na 2 dagen de waarde van 47 millivolt te bereiken en verder geheel konstant te blijven. Er is dus overgang in α-kadmium ingetreden en het feit, dat slechts zoo weinig materiaal zich behoeft om te zetten, maakt, dat de eindwaarde van het α-kadmium spoedig is bereikt. Het door HULETT waargenomen verschijnsel is dus niets anders dan de snelle stabiliseering van het kadmium zijner cellen.

19. Prof. HULETT is nu zoo vriendelijk geweest ons het volgende mee te deelen: „Twaalf zijner cellen, die dichtgesmolten waren na de formeering, hebben alle van 18 Maart 1905 tot 7 Mei 1914, dus gedurende 9 jaren, hare oorspronkelijken E. M. K. van 0,0505 Volt behouden. De hoeveelheid kadmium, die zich in deze cellen bevond, wisselde tusschen **3.7** en **13.7** mgr."

20. De daling, die hij oorspronkelijk bij cellen, die 10 mgr. kadmium bevatten, had waargenomen, is dus niet aan de geringe hoeveelheid metaal toe te schrijven [1]), want die is in de onveranderd gebleven cellen veel geringer, maar aan het feit, dat in de 10 mgr.-cellen stabiliseering is ingetreden, in de cellen, die 3.7 à 13.7 mgr. kadmium bevatten, niet.

21. Ter nadere kontrole hebben wij een aantal cellen geformeerd (bij kamertemperatuur) die slechts 5 mgr. kadmium bevatten.

---

[1]) Volgens de onderzoekingen van OBERBECK [Wied. Ann. 31, 337/1887] is eene metaallaag ter dikte van 2×10^{-6} mm. reeds voldoende om aan het metaal, waarop zij is neergeslagen, haar eigen potentiaal te geven. Daar het oppervlak der spiralen in de H. C. 0.28 cm² bedroeg, is de gevormde kadmiumlaag van veel grooter dikte.

Enkele van deze bleven metastabiel (0.050 Volt), andere waren na enkele dagen in den stabielen toestand (0.047 Volt) overgegaan.

22. Terwijl wij de beantwoording van tal van andere vragen tot een volgende mededeeling uitstellen, worde hier nog het een en ander meegedeeld omtrent het elektromotorisch gedrag van kadmium, dat *niet* langs galvanischen weg is verkregen.

In onze voorafgaande mededeelingen waren wij langs dilatometrischen weg tot het besluit gekomen, dat een willekeurig stuk kadmium, dat zich uit de smelt van het metaal heeft gevormd drie modifikaties, α, β en γ-kadmium, bevat. Indien zulks het geval is, mocht worden verwacht, dat dergelijk materiaal tegen het langs galvanischen weg gevormd (γ-)kadmium een potentiaalverschil nul heeft. Ten einde dit te kontroleeren, werd de volgende weg ingeslagen:

Wij bereidden een zekere hoeveelheid elektrolytisch kadmium (Preparaat A) (zie § 8 onzer tweede mededeeling) en bepaalden (bij 40°) het potentiaalverschil daarvan (in een bij 15°-halfverzadigde kadmiumsulfaatoplossing) tegen:

1. Cd, zooals het ons door Kalhbaum was geleverd (gesmolten) in fijn gepoederden vorm. (Preparaat B).

2. Cd, dat bij onze dilatometerproeven had dienst gedaan en waarin de aanwezigheid van γ-kadmium op grond der metingen mocht worden vermoed. (Preparaat C).

Met behulp van apparaatjes van den vorm, in Fig. 3 voorgesteld, kon nu in de eerste plaats het potentiaalverschil tusschen verschillende monsters van hetzelfde materiaal worden bepaald, maar tevens dat tusschen de verschillende kadmiumpreparaten onderling. Daarbij bleek te zijn:

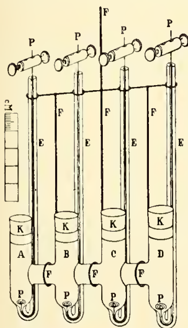


Fig. 3.

E. M. K.	A	tegen	A = 0.000037	Volt
	B	tegen	B = 0.000018	Volt
	C	tegen	C = 0.00000	Volt
E. M. K.	A	tegen	B = 0.000037	Volt
	A	tegen	C = 0.000037	Volt.

Hieruit volgt, dat inderdaad in de onderzochte preparaten γ-kadmium aanwezig is, gelijk ook het dilatometrisch onderzoek had geleerd.

Utrecht, Mei 1914. van 't Hoff-*Laboratorium*.

Petrographie. — De Heer A. WICHMANN biedt eene mededeeling aan: „*Over gesteenten van het eiland Taliaboe* (*Soela-eilanden*)."

Nadat G. E. RUMPHIUS tegen het einde der 17de eeuw eenige jurassische fossielen, afkomstig van de oostzijde van Taliaboe, beschreven had, [1]) duurde het tot in het jaar 1899 eer opnieuw geologische waarnemingen op genoemd eiland gedaan werden. Het was R. D. M. VERBEEK, die in de dagen van 4 en 5 Augustus op eenige plaatsen van de noordkust gesteenten verzamelde en deze later beschreef. [2]) In November van hetzelfde jaar volgde G. BOEHM, die als uitgangspunt van zijn onderzoek de door RUMPHIUS vermelde vindplaats koos en het daarna tot over een gedeelte der zuidkust voortzette. [3]) In December 1902, in Januari en vooral gedurende de maanden October en November 1904 werd door J. W. VAN NOUHUYS het zuidelijk gedeelte van Taliaboe over eene groote uitgestrektheid onderzocht. [4]) De groote, door hem bijeengebrachte verzameling werd, voor zoover dit de versteeningen betreft, door G. BOEHM beschreven. [5]) In de navolgende regels moge de mededeeling van een onderzoek der gesteenten eene plaats vinden.

Taliaboe is een langgerekt eiland, dat zich in de richting O-W. uitstrekt tusschen 124° 8′ — 124° 41′ O. L. en 1° 50′ — 2° Z. Br. Terwijl zijn lengte 117 K.M. bedraagt, is het niet meer dan $37^1/_2$ K.M. breed. Over zijne geheele lengte wordt het doortrokken van een bergrug van eene gemiddelde hoogte van 1000 à 1200 M. De vormingen van het tot nu toe zeer weinig bekende noordelijke gedeelte bepalen zich tot oude leigesteenten, kwartsieten, granietporfier en koraalkalk, terwijl in de zuidelijke helft buitendien uitgebreide afzettingen gevonden worden, die talrijke versteeningen uit de Jura-formatie, die van

---

1) D'Amboinsche Rariteitkamer. Amsterdam 1705, blz. 253—255.

2) Voorloopig verslag over eene geologische reis door het Oostelijk gedeelte van den Indischen Archipel in 1899. Batavia 1900, blz. 9, 10, 46, 47. — Molukken-Verslag. Jaarboek van het Mijnwezen van Ned. Indië. **37**. 1908. Wetensch. ged. Batavia 1908, blz. 20—21, 107—108, 221—223.

3) Aus den Molukken. Zeitschr. d. D. geol. Ges. **54**. 1902. p. 76. — Geologische Mitteilungen aus dem Indo-Australischen Archipel. N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **27**. 1906, blz. 385—395. — Beiträge zur Geologie von Niederländisch-Indien. Palaeontographica. Suppl. IV. Stuttgart. 1904, blz. 6, 13—14.

4) Maatschappij ter bevordering van het Natuurkundig Onderzoek der Nederlandsche Koloniën. Bulletin No. 48. 1905. — Bijdrage tot de kennis van het eiland Taliaboe der Soela-groep (Moluksche Zee). Tijdschr. K. Nederl. Aardrijksk. Genootsch. (2) **27**. Leiden 1910, blz. 945—976, 1173—1196.

5) Beiträge zur Geologie von Niederländisch-Indien. Palaeontographica. Suppl. IV. 1912, blz. 123—177.

het Berriasien daaronder begrepen bevatten.[1]) Onder de eruptiefgesteenten komt vooral veel graniet voor. Jongere vormingen spelen ook hier eene ondergeschikte rol, doordien de koraalkalken slechts aan de oostelijke helft der zuidkust en wel niet verder dan kaap Kona [Mantarara] optreden.[2])

Graniet. De granieten van Taliaboe gelijken, waarop reeds door VAN NOUHUYS gewezen werd, veel op de door VERBEEK beschreven granieten van de Banggai-eilanden, die ten W. van de Soela-eilanden liggen. Zij zijn gekenschetst door de aanwezigheid van donkerroode orthoklaas, groenachtig dofwitte plagioklaas, witte kwarts en zwarte biotiet.[3]) Wel ontbreken op Taliaboe niet gesteenten waarin de orthoklaas van eene lichtere kleur is. Zij zijn in tegenstelling tot de meeste granieten van den Indischen Archipel, die doorgaans rijk aan plagioklaas zijn, als normale biotietgranieten te beschouwen, waarin aan de oligoklaas eene meer ondergeschikte plaats toekomt. Mikroklien bleek altijd te ontbreken. De roode kleur van de orthoklaas wordt veroorzaakt door een fijnverdeelde roodbruine stof, die echter verdwijnt zoodra de veldspaat eene ontleding tot kaolien ondergaat. Biotiet is wel altijd aanwezig, maar somtijds zeer spaarzaam vertegenwoordigd. Het komt ook voor, dat hij eene ontleding tot chloriet ondergaan heeft, waarbij tevens rutielnaaldjes worden uitgescheiden. Bruinijzererts in de gedaante van onregelmatige vlokjes en ophoopingen langs spleten is als ontledingsproduct tamelijk verspreid. Apatiet en titaniet komen slechts sporadisch voor.

Met de vindplaatsen der granieten heeft ons reeds VAN NOUHUIJS bekend gemaakt.[4]) In het westelijk gedeelte van het eiland is in de eerste plaats te noemen het gebied van Lekitobi. De heuvel ten Westen van den ingang tot de lagune, de heuvels van het eiland

---

[1]) J. AHLBURG beweert (Versuch einer geologischen Darstellung der Insel Celebes. Geolog. und paleontolog Abhandl. herausgeg. von J. F. POMPECKJ und F. VON HUENE. N. F. 12. Jena 1913, blz. 110), dat op Taliaboe o a. ook Lias voorkomt. Denkelijk verwart hij — zoo nauw wordt het door hem niet genomen — dit eiland met Misol. Verder zegt hij aangaande de grenslagen van de Jura- en Krijt formatie, dat zij „allerdings nach neueren Untersuchungen der Trias angehören". Ook daarvan kan geen sprake zijn, zooals met een oogopslag uit de verhandeling van G. BOEHM (Palaeontographica. Suppl. IV. 1904, blz. 1—46) blijkt. Hoogstwaarschijnlijk heeft AHLBURG in dit opzicht Taliaboe met Boeroe verward. (Zie Centralblatt f. Mineralogie 1909, blz. 561; 1910, blz. 161).

[2]) Volgens eene mededeeling van den heer VAN NOUHUYS bereikt de koraalkalk slechts eene hoogte van ± 10 M.

[3]) Molukken-Verslag. blz. 218.

[4]) Bijdrage tot de kennis van het eiland Taliaboe, blz. 949, 951, 963, 967, 971, 972, 1174, 1178, 1180, 1184, 1185, 1190, 1191, 1193—1195.

Kona in de lagune en verder Tandjoeng Merah — de roode kaap — aan hare Oostzijde bestaan allen uit dit gesteente. Het tweede granietterrein werd aan de bovenloop van de Wai Ila gevonden, alwaar het grenst aan sterk geplooide phylliet. Het derde gebied is gelegen ten Noorden van de Wai Taha en strekt zich uit in het N. O. tot over den linker oever der Wai Kaboeta. Een vierde massief komt voor aan den bovenloop der Wai Najo, alwaar het grenst aan lagen der Jura-formatie. Ten Zuiden dier rivier verheft zich nog een granietheuvel aan de kust in de nabijheid van kaap Pastoeri. De rolsteenen, die behalve in de reeds genoemde rivieren, ook in andere gevonden werden, met name Wai Miha, Wai Kilo, Wai Ila, Langsa, Wai Tabana en Wai Kasia, wijzen er op, dat aan de graniet eene groote verspreiding in het binnenland toekomt. H. BÜCKING vermeldt eindelijk een hoornblendehoudende biotietgraniet uit de Wai Hoesoe. [1])

Het meest verdienen echter de aandacht de contactmetamorphische vormingen, waartoe de eruptie van de granieten aanleiding gegeven heeft, vooral omdat daarbij èn oude leien èn jurassische sedimenten betrokken zijn geweest.

Aan de noordzijde van de lagune Lekitobi komt als vast gesteente voor een *andalusietglimmerrots*. In het lichtroode compact gesteente zijn makroskopisch slechts talrijke zilverwitte muscovietblaadjes te onderkennen, die ook volgens het mikroskopisch onderzoek het hoofdbestanddeel uitmaken. Naast de aggregaten van deze kleurlooze blaadjes, zijn er ook die van onregelmatig begrensde kwartsindividuen. Door hun relief reeds kenbaar zijn de stengels van andalusiet, die in de dunne doorsneden nagenoeg kleurloos zijn en geen merkbaar pleochroïsme vertoonen. Vrij talrijk zijn de vloeistofinsluitsels, die zij bevatten. Als accessoir bestanddeel is aanwezig toermalijn in de gedaante van kleine, sterk pleochroïtische prismas (O = geel — tot groenachtig bruin, E nagenoeg kleurloos). Erts is in de gedaante van zwarte korrels onregelmatig verdeeld en komt buitendien als fijne stof tusschen de muscovietblaadjes voor. Als ontledingsproduct werd eindelijk bruinijzererts gevonden.

Andalusietglimmerschist. Dit harde, duidelijk gelaagde, roodachtiggrijze gesteente, dat met het bloote oog slechts zilverwitte muscovietblaadjes doet onderkennen, werd slechts als rolsteen in de Wai Miha verzameld. In de dunne doorsneden vertoont het gesteente, waarin kwarts de hoofdmassa uitmaakt, eene kristalloblastische structuur. Talrijk zijn verder kleurlooze blaadjes van muscoviet, waarbij nog

[1]) G. BOEHM. Geologische Mitteilungen aus dem Indo-Australischen Archipel. Neues Jahrb. f. Min. Beil. Bd. 27. 1906, blz. 390.

die van een groenachtigen glimmer komen. De andalusiet wordt gevonden in de gedaante van kleurlooze, aan elkander geregen prismas en korrels, terwijl toermalijnzuiltjes slechts spaarzaam vertegenwoordigd zijn. Rutiel vormt donkerbruinroode, zeer sterk lichtbrekende korrels en knievormige tweelingen.

Glimmerkwartsietschist. Een rolsteen uit de Wai Kaboeta, een hard, grijs en zeer fijnkorrelig, duidelijk gelaagd gesteente. Onder het mikroskoop ontwaart men, dat de kwarts, die meestal van muscoviet vergezeld gaat, hoofdbestanddeel is, terwijl in de meer donker gekleurde lagen, maar tot deze beperkt, tevens biotiet vrij verspreid is. Daarnaast komt andalusiet voor in de gedaante van stengelachtige aggregaten met talrijke ertskorrels en verder nu en dan granaat, rutiel, titaniet en toermalijn.

Glimmerkwartsiet komt voor als rolsteen in de Betino, een linker zijrivier van de Wai Miha. In dit fijnkorrelige, roodachtig-grijze gesteente zijn talrijke muscovietblaadjes reeds door het ongewapend oog te onderkennen. Zooals uit fig. 1 blijkt, vertoonen de kwartsindividuen onder het mikroskoop geen „Pflasterstruktur", maar grijpen zij als tanden in elkander. Daarbij valt verder op te merken,



Fig. 1.

dat tusschen de aggregaten van muscoviet fijn verdeeld ijzerhydroxide is binnengedrongen. Hoewel het gesteente geen andalusiet bevat, is het toch waarschijnlijk te achten, dat het tot de contactmetamorphische vormingen behoort.

Knoopleien, zooals Verbeek op het eiland Labobo (Banggai-

eilanden) opmerkte[1]), waren onder de gesteenten van Taliaboe niet aanwezig.

Van geheel anderen aard is eene groep van gesteenten, die eveneens in contact met graniet eene verandering hebben ondergaan, maar die deel uitmaken van de Jura-formatie. Reeds VAN NOUHUYS vermelde op zijne kaart eene hoornfelsmassa in het brongebied van de Wai Najo, terwijl hij overigens van af hare monding tot aan den bovenloop normale jurassische sedimenten, ten deele overdekt door alluviale afzettingen, aantrof. Zooals uit het nader onderzoek bleek, behooren deze hoornfelsachtige massa's, waarvan VAN NOUHUYS stukken in de Wai Najo en diens rechter zijrivier, de Baja, en verder in de Wai Tabana en de Langsa verzamelde, tot de *kalksilicaatgesteenten* [2]). Zij zijn alle dicht, zeer hard, splinterig en meestal van een groenachtiggrijze kleur, die plaatselijk in het witachtig of ook wel in het donkergrijs overgaat. Sommige dier gesteenten, zooals die uit de Langsa, bestaan uit evenwijdige, voor het bloote oog, scherp van elkander gescheiden lagen van een witachtig- en zwartachtig-grijze kleur.

Een mineraal, dat blijkens het mikroskopisch onderzoek nooit ontbreekt, is de epidoot, bijna steeds vertegenwoordigd door de optisch-positieve klinozoïsiet, die doorgaans kleurloos, somtijds van een lichtgele tint voorzien is. De steeds onregelmatig begrensde korrels zijn door hun sterk lichtbrekingsvermogen en hunne overige optische eigenschappen gemakkelijk te onderkennen. In de *kalksilicaathoornfels*, afkomstig van de Wai Najo, bestaan sommige gedeelten in hoofdzaak uit aggregaten van dit mineraal, waartusschen zich eene kleurlooze, niet nader te definiceren grondmassa bevindt, die dikwijls fijne stofdeeltjes bevat. In andere gedeelten maakt deze grondmassa het hoofdbestanddeel van het gesteente uit, waarin de klinozoïsiet dan slechts in de gedaante van geïsoleerde korrels voorkomt.

In de, in de rivier Langsa gevonden, kalksilikaathoornfels werden naast de vele en zeer kleine klinozoïsietkorrels nog gevonden toermalijnzuiltjes en naaldjes van rutiel (?). Het verschil tusschen de lichte en donkere lagen komt, blijkens het mikroskopisch onderzoek, slechts daarop neder, dat de laatste rijk zijn aan fijne stofdeeltjes.

De samenstelling van een kalksilicaathoornfels uit de Wai Najo is blijkens de analyse van Prof. Dr. M. DITTRICH te Heidelberg de volgende:

[1]) Molukken-Verslag, blz. 219.

[2]) Bijdrage tot de kennis van het eiland Taliaboe, blz. 1190, 1193, 1194, kaart N°. XX.

SiO^2	59,60
TiO^2	0,46
Al^2O^3	7,90
Fe^2O^3	0,64
Cr^2O^3	spoor
FeO	6,02
MnO	0,28
CaO	15,20
MgO	5,35
K^2O	0,57
Na^2O	1,98
P^2O^5	0,22
CO^2	0,69
H^2O (beneden 110°)	0,17
H^2O (boven 110° tot 1250°)	1,32
	100,40

Het soortelijk gewicht bedraagt 3,213. Uit de analyse blijkt, dat de chemische verandering tengevolge der contactmetamorphose van de jurassische mergels neerkomt op de verwijdering der CO^2, die evenals in andere soortgelijke gesteenten slechts nog in zeer geringe hoeveelheid aangetroffen wordt. Verwijderd werd eveneens, voor het grootste gedeelte, het water. Eene wijziging van de samenstelling met betrekking tot de overige bestanddeelen is niet merkbaar. De resnlaten der analysen van de kalksilicaatgesteenten loopen zeer uiteen, wat bij de wisselvalligheid van de sedimenten, die tot hunne vorming aanleiding gaven, niet verwonderlijk is.

Van gewicht mag echter het feit genoemd worden, dat de jongste lagen der Jura-formatie op Taliaboe door graniet doorbroken en gemetamorphorseerd werden, zoodat de eruptie daarvan niet vroeger dan gedurende de Krijt-formatie kan hebben plaats gehad.

Het optreden van graniet van mesozoïschen ouderdom werd tot nu toe slechts geconstateerd of waarschijnlijk gemaakt op het Maleisch schiereiland door J. B. Scrivenor [1]), op Sumatra door Aug. Tobler [2]),

[1]) The Rocks of Pulau Ubin and Pulau Nanas (Singapore). Quart. Journ. Geolog. Soc. **66**. London 1910. blz. 429. — The Geologic History of the Malay Peninsula. Quart Journ. Geolog. Soc. **69**, London 1913, blz. 351.

[2]) Voorloopige mededeeling over de geologie van de residentie Djambi. Jaarboek van het Mijnwezen in Ned. Indië **39**. 1910. Batavia 1912, blz. 18—19.

waarbij zich kort geleden W. Voltz heeft aangesloten. [1]) Daarentegen schrijft J. Ahlburg: ,,Was das Verhalten der Gesteine [der ,,Tinomboformation] zum Granit betrifft, so ist es immerhin von Be- ,,deutung, dass wohl nahezu alle echten Granite des Indischen ,,Archipels, vor allem die Granite von Malakka, Sumatra, ,,und Bangka, ebenso die grosse Granitplatte von Südwestborneo, ,,paläozoischen und zwar in den meisten Fällen *nachweislich* [2]) kar- ,,bonischen Alters sind.'' [3])

De heer Ahlburg is zoo voorzichtig geweest de namen van zijne zegslieden te verzwijgen.

Granietporfier. Dit gesteente werd tot nu toe slechts als rolsteen gevonden en wel door R. D. M. Verbeek aan de noordkust, bij kaap Damar [4]), door G. Boehm in de Wai Kadai (beschreven door H. Bücking [5]) en door J. W. van Nouhuys in de Wai Ha, een zijrivier der Wai Miha. De granietporfier van de laatstgenoemde vindplaats bevat een geelachtig bruine, fijnkristallijne grondmassa, waarin talrijke korrels en dihexaëders van kwarts opgesloten zijn. Zij bereiken een middellijn van 4 m.M. De lichtgeelachtige orthoklaaskristallen — somtijds tweelingen volgens de wet van Karlsbad — zijn dof, en hebben, zooals uit het mikroskopisch onderzoek blijkt, tot de vorming van schubachtige muscoviet aanleiding gegeven. Buitendien zijn zij verontreinigd door fijn verdeeld bruin ijzerhydroxide. De veel minder talrijke veellingsindividuen van plagioklaas hebben tot eene soortgelijke ontleding als de orthoklaas aanleiding gegeven. De kwartskristallen zijn gekenmerkt door talrijke vloeistofinsluitsels. Ook ontwaart men somtijds het binnendringen van de grondmassa, maar glasinsluitsels ontbreken ten eenenmale. Donkere bestanddeelen werden slechts bij uitzondering en dan nog in geheel ontleden toestand aangetroffen. De voormalige aanwezigheid van biotiet is echter onmiskenbaar, aangezien de gedaante der blaadjes in het bruinijzererts, waarin zij veranderd zijn, teruggevonden wordt. De veldspaten, die deel uitmaken van de grondmassa, hebben, evenals de porfierische kristallen, tot eene omzetting in muscoviet aanleiding gegeven.

[1]) Oberer Jura in West-Sumatra. Centralbl. f. Min. 1913, blz. 757. — Süd-China und Nord-Sumatra. Mitteilungen des Ferd. v. Richthofen-Tages 1913. Berlin 1914, blz. 37.

[2]) De cursiveering is van mij.

[3]) Versuch einer geologischen Darstellung der Insel Celebes. (Geolog. und palaeontologische Abh.dlg. von J. F. Pompeckj und Fr. Von Huene, N. F. **12.** Jena 1913, blz. 28).

[4]) Molukken-Verslag, blz. 223.

[5]) G. Boehm. Neues aus dem Indo-Australischen Archipel, blz. 391.

Kwartsporfier werd door G. Boehm in de Wai Hoesoe verzameld en door H. Bücking onderzocht. In de verzameling van van Nouhuys bevinden zich twee rolstukken afkomstig uit de Wai Najo. Het eene is gekenmerkt door eene dichte bruine, aan de kleur van chokolade nabijkomende grondmassa, terwijl die van het andere stuk geelachtig-bruin is. Mikroskropisch is de grondmassa evenals die van de porfier uit de Wai Hoesoe mikrogranietisch, De porfierische kwartskristallen zijn blauwachtig en bereiken eene middellijn van 2—4 m.M. De vleeschroode orthoklaas-kristallen bereiken eene lengte van ongeveer 1 c.M. Mikroskopisch zijn zij met een fijn bruin pigment bezet en gedeeltelijk omgezet in een aggregaat van muscovietschubbetjes. De grondmassa is mikrogranietisch en bestaat uit een fijn aggregaat van kwarts- en orthoklaasindividuen.

Syenietporfier. Van dit gesteente is slechts een rolstuk aanwezig, eveneens afkomstig uit de Wai Najo. In de grijze tot bruinachtig-grijze, met een tint in 't paarsche, en dichte grondmassa zijn met het bloote oog slechts enkele donkere bestanddeelen te ontwaren, met behulp van de loup ook kleine rectangulaire, witachtiggrijze veldspaatdoorsneden. Uit het mikroskopisch onderzoek blijkt, dat zij voor het grootste gedeelte uit orthoklaas bestaan, ten deele echter ook uit plagioklaas (oligoklaas). De donkere bestanddeelen worden in de eerste plaats door groene hoornblende vertegenwoordigd. Het pleochroïsme is $\mathfrak{a}$ = geelachtiggroen, $\mathfrak{b}$ = donkergroen, $\mathfrak{c}$ = blauwachtiggroen; $\mathfrak{c} > \mathfrak{b} > \mathfrak{a}$; $c : \mathfrak{c} = 12°$. Daarnaast kwam biotiet veelvuldig voor, die echter volkomen tot chloriet veranderd werd, waarbij ertskorrels en epidoot werden uitgescheiden. Apatiet is aanwezig in de gedaante van kleine, dikke zuiltjes. De grondmassa is geheel kristallijn en wordt samengesteld uit aggregaten van veldspaatdeeltjes, waartusschen enkele kleine hoekige kwartsindividuen gevonden worden.

Uit het beperkte optreden der porfierische gesteenten op Taliaboe mag men afleiden, dat zij oorspronkelijk slechts in den vorm van gangen optraden.

Diabaas. Ook deze gesteentesoort is slechts door één rolstuk, afkomstig uit de Wai Kaboeta, vertegenwoordigd. Het is dof, groenachtiggrijs en bevat enkele makroskopisch waarneembare, dofwitte veldspaatkristallen. In dunne doorsneden ontwaart men de karakteristieke ophietische structuur, een weefsel van smalle en meer breede plagioklaaslatjes, waartusschen de xenomorphe augietindividuen gelegen zijn, die echter ten deele eene omzetting in epidoot hebben ondergaan. Zwarte ertskorrels zijn vrij verspreid. Op de spleten van het gesteente hebben zich afgezet groenachtig-gele epidoten, die vergezeld gaan van kwarts.

De oudste op Taliaboe aanwezige sedimenten zijn — voor zoover bekend — vertegenwoordigd door *phyllieten*, die eene zeer sterke plooiing hebben ondergaan, zooals dit door VAN NOUHUYS reeds ter plaatse werd opgemerkt. Een uitgebreid gebied wordt door de Wai Miha doorsneden, en wel van af zijnen oorsprong tot na het verlaten van de kloof tusschen de Bápen Koedi en de Bono Kedotó, waarop het alsdan bij Nali nog eens weder te voorschijn komt. Plaatselijk bevat het gesteente kwartslagen en kwartslenzen en somtijds ook veel pyriet.[1]) Een tweede, niet nader onderzocht gebied komt, blijkens de kaart, aan den bovenloop der Wai Kaboeta voor.

Behalve de genoemde vindplaatsen werd door VAN NOUHUYS nog de rivier Langsa vermeld, maar hij merkt uitdrukkelijk op, dat die phyllieten aldaar slechts als rolsteenen, maar nergens als vast gesteente gevonden werden.[2]) Het eene der verzamelde stukken is samengesteld uit afwisselende dunne, donkergekleurde, nagenoeg zwarte en lichtere, bruinachtig-grijze, meer kwartsrijke lagen. Uit het mikroskopisch onderzoek blijkt, dat biotiet het hoofdbestanddeel vormt, plaatselijk vergezeld gaande van vele ertskorrels en fijne zwarte stofdeeltjes en slechts weinige zuiltjes van toermalijn en korrels van titaniet. De meer lichte lagen bestaan in hoofdzaak uit een aggregaat van kwartsindividuen, waartusschen talrijke kleine biotietblaadjes. Het gesteente wordt buitendien in verschillende richtingen doortrokken door kleine kwartsadertjes, waarin geelachtiggroene, wormvormige aggregaten van weinig pleochroïtische blaadjes van chloriet (helminth).

Een andere phylliet is zwartgrijs van kleur, dicht en vrij hard. Tengevolge van de ontleding van het gesteente treden de meer kwartsrijke gedeelten als knoopen aan de oppervlakte te voorschijn. Mikroskopisch zijn de kleine biotietlamellen in de kwartsmassa onregelmatig verspreid en somtijds tot ophoopingen dicht bijeengedrongen. Somwijlen komt een lichte sericietische glimmer vóór, verder toermalijnzuiltjes en ilmeniet.

De phyllieten van de Wai Miha zijn doorgaans zachter dan die der Langsa, ook hunne samenstelling is, blijkens het mikroskopisch onderzoek, afwijkend. Doordien er dunne donker zwartgrijze lagen met lichte, kwartsrijke afwisselen, komt de plooiing bijzonder duidelijk te voorschijn (fig. 2). De eerste zijn samengesteld uit innig in elkaar gedrongen aggregaten van lichtgroene sericiet, waarbij als

---

[1]) Bijdrage tot de kennis van het eiland Taliaboe, blz. 958, 961, 1174—1176, 1187—1188.

[2]) Blz. 1180.

gevolg van de plooiing ook de blaadjes gebogen werden. Zeer verspreid zijn kleine vlokjes van bruinijzererts. De lichtere lagen bestaan in hoofdzaak uit aggregaten van kwarts, die zeer weinig vloeistof-



Fig. 2.

insluitsels bevatten. Verder ontwaart men lichte groenachtige glimmerlamellen, die in de waterheldere kwartsmassa als het ware drijven. In andere phyllieten zijn naast ertskorrels vele koolstofdeeltjes verspreid en verder toermalijnzuiltjes alsmede rutielnaalden.

Aan den voet van den Sangeang, gelegen aan den bovenloop der Wai Miha komt een zwarte phylliet voor, met talrijke hexaëders die eene middellijn van 2 m.M. hebben, die gelijkt op het door R. D. M. Verbeek aan de noordkust, in de nabijheid van kaap Damar, verzamelde gesteente [1]). Onder het mikroskoop ontwaart het oog lichte, zeer kwartsrijke lagen, die met geheel donkere afwisselen, die dermate met koolstofdeeltjes opgevuld zijn, dat zelfs de dunne doorsneden plaatselijk ondoorzichtig blijven. De kwartsindividuen blijken slechts weinige en uiterst kleine vloeistofinsluitsels te bevatten. Verder zijn aanwezig lichtgroenachtige blaadjes van sericiet, naaldjes van rutiel en — langs-de spleten — vliesjes van ijzerhydroxide.

Wanneer de kwarts de overhand verkrijgt, ontstaat een *phyllliet-kwartsiet.* Een dergelijk gesteente komt als vaste rots eveneens aan de Wai Miha voor en bestaat in hoofdzaak uit witachtig-grijze kwartsiet met vetglans, die doorweven wordt door phylliet-laagjes.

[1]) Molukken-Verslag, blz. 223.

Eindelijk valt er nog een *rolsteen-phylliet* te vermelden, een op zich zelve normale phylliet, die kleine rolsteenen van witte kwartsiet en van een kwartshoudenden kalksteen bevat. Het gesteente vormt een tegenhanger van den door E. KALKWOSKY beschreven rolsteen-lei [1]).

Naast de boven beschreven gesteenten werd aan den bovenloop van de Wai Miha een rolsteen van echte *lei* gevonden, die sterk geplooid is en oogenschijnlijk tot hetzelfde systeem van lagen als de phylliet behoort. Mikroskopisch gedraagt hij zich als een gewone daklei, bevat als deze talrijke naaldjes van rutiel, enkele zuiltjes van toermalijn en een zwarte stof in fijn verdeelden toestand, die althans voor een groot gedeelte uit koolstof bestaat.

In de bedding van de Wai Miha werd door VAN NOUHUYS verder verzameld eene *phylliet-breccie*, die bestaat uit talrijke hoekige, somtijds eenigszins gerolde fragmenten van phylliet, van een middellijn tot 3 c.M. Zij zijn meestal sterk ontleed en hebben daardoor tot chlorietische vormingen aanleiding gegeven. Het witte kwarts-cement is, blijkens het mikroskopisch onderzoek uit kleine waterheldere kwartsindividuen, wier hoeken als tanden in elkander grijpen, samengesteld.

In de nabijheid van de kaap Pastoeri werd de rolsteen van een harde, grijze, duidelijk gelaagde *kwartsiet* gevonden, die buitendien tal van kleine pyriethexaëders bevat. Onder het mikroskoop ontwaart het oog naast de waterheldere kwartskorrels, groene blaadjes van chloriet, weinig titaniet en enkele zwarte ertskorreltjes.

Het is op dit oogenblik nog ondoenlijk den ouderdom der phyllietlagen te bepalen. Zeker is het, dat de plooiing, die zij hebben ondergaan, vóór de afzetting der jurassische sedimenten, die niets van dien aard vertoonen, heeft plaats gehad. Petrografisch gelijken enkele handstukken volkomen op sommige cambrische gesteenten in de Ardennen en wel op die, welke tot de etage devillo-revinien behooren. Veel naderbij ligt eene vergelijking met soortgelijke gesteenten van het vasteland van Australië. Terwijl aldaar de cambrische sedimenten in hoofdzaak door kalksteenen vertegenwoordigd worden, bevatten die van het Praecambrium niet alléén soortgelijke gesteenten als van Taliaboe, maar blijken ook over den geheelen continent sterk geplooid te zijn.

In de op Taliaboe vertegenwoordigde lagen der Jura-formatie worden enkele gesteenten gevonden, die ook uit een petrographisch oogpunt de aandacht tot zich trekken. Reeds VAN NOUHUIJS wees er op, dat ten Z.O. van de monding der Wai Najo rotsen aanwezig

[1]) Über Geröllthonschiefer glacialen Ursprungs im Kulm des Frankenwaldes. Zeitschr. d. D. geolog. Ges. 45. 1893, blz. 69—86.

zijn, die bestaan „uit ijzerhard, donker gesteente, op de breuk geheel „het voorkomen hebbende van saamgebakken buskruit. Dit gesteente „bevat belemnieten, die echter meestal zeer slecht bewaard zijn, en „dikwijls één geheel met het insluitende gesteente uitmaken. Het „gesteente gedraagt zich bovendien geheel als graniet, daar het in „steil opstaande zuilen is gespleten, die door dwars-spleten in blokken „zijn verdeeld. Ook gaat dit gesteente over in een ander van lichter „kleur, waarin men op de verweeringsvlakken roodachtige kwarts- „korrels aantreft". [1])

Het bedoeld gesteente is een chlorietisch *ijzeroölieth* (*chamosiet*), dof, donker zwartachtig-groen van kleur en bevat talrijke kleine glinsterende korrels, die inderdaad zeer op die van buskruit gelijken. Zooals de kleur reeds doet vermoeden, ontwaart men in de dunne doorsneden onder het mikroskoop, dat het gesteente in hoofdzaak wordt samengesteld uit fijne vuilgroene, chlorietachtige deeltjes, die evenals in die van het Chamoson-dal in ontleding zijn overgegaan.[2]) Zij bevatten een fijne zwarte stof in fijnverdeelden toestand, verder grootere ertskorrels en buitendien weinige hoekige splinters van kwarts. Enkele holten worden door kalkspaatkristallen opgevuld.

Wat de oölietlivormingen betreft, deze onderscheiden zich slechts door hunne structuur van de overige gesteentemassa. Zij zijn in de dunne doorsneden altijd van eene elliptische of cirkelronde gedaante (middellijn 0,08 — 0,6 m.M.) en opgebouwd uit zeer dunne groene concentrische lagen. De kern bestaat doorgaans uit een vreemd lichaam, meestal van kwarts, waarvan het korreltje somtijds betrekkelijk groot kan worden (fig. 3). Al moge zijne gedaante nog



Fig. 3.

zoo onregelmatig zijn, de lagen van den chamosiet weten zich zoo te schikken, dat de oneffenheden verdwijnen en ten slotte het resultaat een regelmatig oöliethisch lichaam is. Er zijn echter ook kwarts-

[1]) Bijdrage tot de kennis van het eiland Taliaboe, blz. 1195.

[2]) C. Schmidt. Ueber die Mineralien der Eisenoolithe an der Windgälle im Canton Uri. Zeitschr. f. Krystallographie. XI. 1886, blz. 598. — Geologisch-petrographische Mittheilungen. Neues Jahrb. f. Miner. Beil. Bd. 4. 1886, blz. 395.

fragmenten, waar elk spoor van een chamosietrand ontbreekt. Bij uitzondering dient als kern van een oölieth het fragment van skeletdeeltjes van een spons. Bij de verdere ontleding veranderen de oöliethen in een geel- tot roodbruine massa.

Chamosietvormingen werden ook in andere jurassische sedimenten van het Najo-gebied waargenomen. Zooals VAN NOUHUYS reeds opgemerkt heeft, gaat het chamosietgesteente over in een ander van lichter kleur, „waarin men op de verweeringsvlakken roodachtige kwartskorrels aantreft". Het bedoelde gesteente is een vrij grove *zandsteen*, waarvan de kwartskorrels eene middellijn van 2 m.M. bereiken. Het cement is grauwachtig-groen van kleur en bruist sterk bij behandeling met zoutzuur. In dunne doorsneden ontwaart men dan ook veel kalkspaat, ten deele in de gedaante van korrels, waarin de rhomboëdrische splijtbaarheid duidelijk te voorschijn komt, voor het grootste gedeelte echter in die van een fijne schubachtige massa, die het eigenlijk cement vormt. Verspreid is de groene chamosiet als in de bovenvermeldde gesteenten, doch worden oöliethen slechts bij groote uitzondering waargenomen. Skeletdeeltjes van sponsen zijn ook in dit gesteente in chamosiet veranderd.

Een andere zandsteen van dezelfde vindplaats is meer compacter en bevat veel minder calciumcarbonat. Mikroskopisch blijkt hij uit hoekige en ronde kwartskorrels te bestaan, wier tusschenruimten door sponsfragmenten, waarvan de skeletdeeltjes in chamosiet veranderd zijn, opgevuld worden. Oöliethische vormingen zijn zeldzaam.

In verband met de bovenbeschreven gesteenten moet de aandacht op een *kalksteen* gevestigd worden, die in bankvormige schollen in de Wai Najo gevonden werd. Het groenachtig-grijze fijnkorrelige gesteente laat bij de oplossing in chloorwaterstofzuur een groen zanderig residu achter, dat uit kwarts en chamosiet blijkt te bestaan, de laatstgenoemde tevens als versteeningsmateriaal van talrijke skeletten van sponsen. In de dunne doorsneden van het gesteente vertoonen de kalkspaatkorrels rhomboëdrische splijtbaarheid en vormen ten deele ook polysynthetische tweelingen. Zij sluiten tevens in blaadjes van chamosiet. Oöliethische vormingen zijn niet zeldzaam, maar in dit geval bestaat slechts de buitenste zone uit dunne chamosietlagen, terwijl het binnenste nog kalkspaat is, waarin de rhomboëdrische splijtvakken der naburige calcietkorrels hunne onmiddellijke voortzetting gevonden hebben, zoodat zij met deze één individu uitmaken. De skeletten der sponsen zijn in zuiver groene chomosiet gemetamorphoseerd, terwijl de tusschenruimten door waterheldere calciet zijn opgevuld. Buiten de genoemde bestanddeelen zijn nog talrijke kwartskorrels aanwezig. Er blijkt uit het medegedeelde, dat de kalksteen dezelfde

bestanddeelen bevat als de chamosiethoudende zandsteenen en dat slechts een kwantitatief verschil bestaat.

Wat de vorming der oöliethen betreft, zoo valt er niet aan te twijfelen, dat zij in de nog weeke gesteentemassa tijdens of na de sedimentatie zijn ontstaan. Naar het mij voorkomt, hebben zij oorspronkelijk uit calciumcarbonaat bestaan. Dat de chamosiet geen oorspronkelijk mineraal is, wordt reeds door de in dit mineraal gemetamorphoseerde skeletdeeltjes van sponsen bewezen. Onopgehelderd blijft welke chemische processen werkzaam zijn geweest, om die verandering tot stand te brengen. E. R. Zalinski heeft een voortreffelijk overzicht van de verschillende theoriën aangaande de vorming van thuringiet en chamosiet gegeven, [1]) maar het blijkt, dat geen enkele als steekhoudend beschouwd kan worden.

Ten slotte mogen nog eenige aanteekeningen over gekristalliseerde mineralen van Taliaboe volgen:

Pyriet komt — zooals reeds vermeld — in de gedaante van kubische kristallen in phyllieten en kwartsieten van het Wai Mihagebied voor, waarvan ook pseudomorphosen van bruinijzererts afkomstig zijn.

Kwarts werd in waterheldere en dofwitte kristallen, die eene lengte van 9 c.M. bereiken, gevonden bij Pela, gelegen tusschen de Wai Miha en Wai Ha. De vormen zijn de gewone combinaties van ∞R, R en $-R$.

Kalkspaat. Sierlijke skalenoëders $R3$ werden gevonden in een bolvormig concrement afkomstig van de rivier Kempa, een zijrivier der Wai Miha en evenzoo in de holte van eene geode met *Macrocephalites.* Kleine rhomboëdrische kristalletjes zijn aanwezig in de holte van het chamosietgesteente in de nabijheid der monding van de Wai Najo.

Mangaanspaat komt voor in de gedaante van kleine rhomboëders aan de wanden der luchtkamers van een *Macrocephalites* uit de Betino.

IJzerspaat werd opgespoord in een rolsteen van kwartsiet afkomstig uit den bovenloop der Wai Miha, in de gedaante van geelachtige rhomboëders. Bruine rhomboëders, te zamen met kalkspaat, werden gevonden in de kamers van een Ammoniet uit de Wai Galo.

Zwaarspaat. De gezamenlijke kamers van *Macrocephalites keeuwenis* G. Boehm worden somtijds door waterheldere zwaarspaat opgevuld, zoodat het geheel één individu uitmaakt.

---

[1]) Untersuchungen über Thuringit und Chamosit aus Thüringen und Umgebung. Neues Jahrb. f. Miner. Beil. Bd. **19.** 1904, blz. 79—82.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan getiteld: „*Een tripelinvolutie van de derde klasse.*"

1. Beschouwen wij de projectieve netten van kegelsneden voorgesteld door

$$\lambda a_x^2 + \lambda' a_x'^2 + \lambda'' a_x''^2 = 0 \quad \text{en} \quad \lambda b_x^2 + \lambda' b_x'^2 + \lambda'' b_x''^2 = 0 \quad . \quad (1)$$

De snijpunten van overeenkomstige kegelsneden vormen een quadrupelinvolutie[1]).

Op de rechte YZ, die wij kunnen voorstellen door $x_k = \varrho y_k + \sigma z_k$, bepalen de beide netten de puntenparen, aangewezen door

$$\sum_3 \lambda (\varrho^2 a_y^2 + 2\varrho\sigma a_y a_z + \sigma^2 a_z^2) = 0 \quad \text{en} \quad \sum_3 \lambda (\varrho^2 b_y^2 + 2\varrho\sigma b_y b_z + \sigma^2 b_z^2) = 0.$$

Deze vergelijkingen leveren hetzelfde puntenpaar, zoodra voldaan is aan de betrekkingen

$$\sum_3 \lambda a_y^2 = \tau \sum_3 \lambda b_y^2, \quad \sum_3 \lambda a_y a_z = \tau \sum_3 \lambda b_y b_z, \quad \sum_3 \lambda a_z^2 = \tau \sum_3 \lambda b_z^2.$$

Door eliminatie van $\lambda, \lambda', \lambda''$ vindt men uit dit stelsel de betrekking

$$| a_y^2 - \tau b_y^2, \quad a_y a_z - \tau b_y b_z, \quad a_z^2 - \tau b_z^2 | = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waaruit blijkt dat op YZ drie paren der involutie zijn gelegen; deze is dus van de *derde klasse.*

2. Wij zullen nu onderstellen dat de beide netten een gemeenschappelijk basispunt A hebben; zij brengen dan een *tripelinvolutie* van de *derde klasse* voort. Het bedoelde basispunt A kiezen wij tot hoekpunt O_3 van een cöordinatendriehoek.

Door O_3 gaan ∞^1 kegelsneden van het eerste net, die daar door de overeenkomstige kegelsneden worden aangeraakt. Immers de voorwaarden voor die aanraking zijn.

$$\sum_3 \lambda a_{13} = \tau \sum_3 \lambda b_{13} \quad \text{en} \quad \sum_3 \lambda a_{23} = \tau \sum_3 b_{23},$$

zoodat de parameters $\lambda, \lambda', \lambda''$ verbonden worden door de betrekking

$$\begin{vmatrix} \sum_3 a_{13}\lambda & \sum_3 b_{13}\lambda \\ \sum_3 a_{23}\lambda & \sum_3 b_{23}\lambda \end{vmatrix} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Nu vindt men uit (1)

$$\lambda = \begin{vmatrix} a_x'^2 & a_x''^2 \\ b_x'^2 & b_x''^2 \end{vmatrix} \quad \text{enz.}$$

Substitueert men deze uitdrukkingen voor $\lambda, \lambda', \lambda''$ in (3), dan ontstaat

[1]) Deze involutie is een doorsnede van de lineaire congruentie van biquadratische elliptische ruimtekrommen, welke ik in een mededeeling in deel XX, bl. 1181 heb beschouwd.

een vergelijking van den achtsten graad. De meetkundige plaats der aan $O_3 \equiv A$ toegevoegde paren X', X'' der tripelinvolutie (X^3) is dus een kromme van den *achtsten graad*, die wij door α^8 zullen aanduiden; A is een *singulier punt* van de *achtste orde*.

Door (3) worden uit de beide netten twee projectieve stelsels met index twee afgescheiden, welke α^8 voortbrengen. Haar snijpunten met de willekeurige rechte r zijn de coïncidenties der (4,4) welke de beide stelsels op r bepalen. Legt men r door A, dan zijn de vrije snijpunten door een (2,2) verbonden; een der 4 coïncidenties dezer verwantschap ligt in A omdat twee homologe kegelsneden elkaar en r in A aanraken. Hieruit blijkt, dat de *singuliere kromme* α^8 in A een *vijfvoudig punt* heeft. Dit is in overeenstemming met het feit, dat (X^3) van de derde klasse moet wezen; de drie paren op een door A gelegde rechte r worden gevormd door A met de drie punten waarin r nog door α^8 wordt gesneden. De rechte $x = X'X''$ omhult een kromme van de *vijfde klasse*; immers door A gaan van het stelsel (x) slechts de rechten, welke α^8 in A aanraken.

3. A is niet het eenige singuliere punt van (X^3). De homologe kegelsneden, die elkaar in een punt Y snijden, worden bepaald door

$$\sum_3 \lambda a_y^2 = 0 \qquad \text{en} \qquad \sum_3 \lambda b_y^2 = 0\,.$$

Als deze vergelijkingen afhankelijk zijn, wordt Y een singulier punt. Door Y gaan dan twee projectieve bundels kegelsneden, welke een biquadratische kromme bepalen voorgesteld door

$$|\, a_y^2 \quad a_x^2 \quad b_x^2 \,| = 0\,, \qquad (4)$$

of ook door

$$|\, b_y^2 \quad b_x^2 \quad a_x^2 \,| = 0\,. \qquad (4^*)$$

Ter bepaling van de singuliere punten heeft men blijkbaar de betrekkingen

$$\left\| \begin{matrix} a_y^2 & a_y'^2 & a_y''^2 \\ b_y^2 & b_y'^2 & b_y''^2 \end{matrix} \right\| = 0 \qquad (5)$$

Nu hebben de krommen $a_y^2\, b_y''^2 = a_y''^2\, b_y^2$ en $a_y^2\, b_y'^2 = a_y'^2\, b_y^2$ buiten het punt O_3 (dat op beiden dubbelpunt is) 12 punten gemeen; daartoe behooren de drie punten, welke $a_y^2 = 0$ en $b_y^2 = 0$ buiten O_3 gemeen hebben; deze liggen evenwel niet op de kromme $a_y'^2\, b_y''^2 = a_y''^2\, b_y'^2$. Er zijn dus behalve het singuliere punt A nog *negen singuliere* punten B_k; de puntenparen, welke met B_k groepen der involutie (X^3) vormen, liggen op een kromme β_k^4, zoodat B_k een singulier punt van de *vierde orde* is.

De singuliere kromme β_k^4 wordt voortgebracht door twee projec-

tieve bundels met gemeenschappelijke basispunten A en B_k; zij heeft dus in die twee punten *dubbelpunten*. Uit (4) en (5) blijkt, dat deze kromme ook door de overige singuliere punten gaat. De rechten x, welke de op β_k^4 gelegen paren X', X'' bevatten, omhullen een *kegelsnede*.

Daar β_k^4 tweemaal door A gaat, zijn er in (X^3) twee groepen, waarin het paar A, B_k voorkomt; dus behoort B_k tweemaal tot α^8. Deze singuliere kromme heeft dus naast haar *vijfvoudig punt* A nog *negen dubbelpunten* B_k, is dus van het geslacht *twee* en van de klasse 18.

Op elke der 8 raaklijnen van α^8, die door A gaan, vallen twee paren der (X^3) samen; hieruit volgt, dat de rechten s, waarop twee paren zijn samengevallen, een kromme van de *klasse acht* omhullen, die wij door $(s)_8$ aanduiden.

4. Wij kunnen nu den graad x bepalen van de meetkundige plaats λ der puntenparen X', X'', die groepen der (X^3) vormen met de punten X van een rechte l. Daar α^8 acht punten van l bevat, gaat λ achtmaal door A; analoog heeft ze viervoudige punten in B_k. De x snijpunten van λ met een andere rechte l^* zijn hoekpunten van involutiedriehoeken, waarvan een tweede hoekpunt op l ligt, zoodat het derde hoekpunt een gemeenschappelijk punt van λ en λ^* moet zijn. Daar deze krommen elkaar, behalve in twee hoekpunten van den door het punt ll^* aangewezen driehoek en de genoemde x punten, nog slechts in de singuliere punten kunnen snijden, heeft men ter bepaling van x de betrekking $x^2 = x + 2 + 8^2 + 9 \times 4^2$, waaruit men vindt $x = 15$.

De transformatie (X, X'), die elk punt vervangt door de twee punten welke (X^3) daaraan toevoegt, zet dus een rechte om in een *kromme van den graad vijftien met een achtvoudig punt en negen viervoudige punten.*

Daar l drie paren X, X' bevat, welke zes snijpunten met λ^{15} leveren, is de *coincidentiekromme* δ van den *graad negen*. Blijkbaar heeft δ^9 een *vijfvoudig punt* in A en *dubbelpunten* in B_k.

Met α^8 heeft δ^9 $5 \times 6 + 9 \times 4 = 66$ snijpunten in A en B_k; de overige *zes* zijn coincidenties der op α^8 gelegen pareninvolutie. Analoog vindt men, dat de I^2 op β_k^4 *vier* coincidenties bezit.

De dragers d der coïncidenties omhullen een kromme van de *tiende klasse* $(d)_{10}$, die een vijfvoudig punt heeft in A.

5. De meetkundige plaats der paren X', X'', die collineair liggen met een punt E, is een kromme ε^8, die tweemaal door E gaat en daar aangeraakt wordt door de rechten naar de punten E' en E'', die met E een involutiedriehoek vormen. Het is duidelijk, dat ε^8

driemaal door A en tweemaal door elk punt B zal gaan; zij is dus van de klasse 30.

Tot de 26 raaklijnen van ε^8, die door E gaan, behooren 10 rechten d; de overigen worden vertegenwoordigd door 8 dubbelraaklijnen, die rechten s zijn.

Brengt men E in A, dan gaat ε^8 in α^8 over. Voor een punt B_k bestaat ε^8 uit β_k^4 en een kromme ε_k^4, welke door A en de punten B_l gaat en in B_k een dubbelpunt heeft. De beide krommen hebben in de singuliere punten 14 doorsneden; de overige twee zijn punten E' en E'', die bij $E \equiv B_k$ behooren. De 6 raaklijnen door B_k aan ε_k^4 zijn dragers van coïncidenties; de kromme $(d)_{10}$ heeft B_k tot *dubbelpunt.*

De kromme ε^8 heeft met δ^9 in A en B_k 51 doorsneden; van de overige gemeenschappelijke punten liggen 10 in de boven genoemde coïncidenties, waarvan de dragers d door E gaan; dus liggen op ε^8 11 coïncidenties $X \equiv X'$, waarvan de dragers niet door E gaan, terwijl X' en X'' met E collineair zijn. Deze 11 punten behooren tot de kromme ε_*, welke de punten X bevat, waarvoor de rechte $x = X'X''$ door E gaat. De krommen ε^8 en ε_* hebben ook de punten E' en E'' gemeen, welke met E een involutiedriehoek vormen. Daar E collineair is met 5 paren der op α^8 gelegen I^2 en met 2 paren der I^2 op B_k, gaat ε_* vijfmaal door A en tweemaal door B_k. Dus hebben ε^8 en ε_* in het geheel $3 \times 5 + 9 \times 2 \times 2 + 13 = 64$ punten gemeen; de meetkundige plaats van X is dus een kromme ε_*^8.

Daar E collineair is met 5 paren[1]) X', X'' van α^8 en met 2 paren van β_k^2, heeft ε_*^8 een vijfvoudig punt in A en dubbelpunten in B_k.

Brengt men E in A, dan valt ε_*^8 met α^8 samen.

Voor B_1 bestaat ε_*^8 uit de kromme β_1^4 en een kromme $^*\beta_1^4$, welke driemaal door A en eenmaal door de 8 punten B_k gaat.

De snijpunten X van ε_*^8 met de rechte l bepalen 8 rechten $x = X'X''$ door E; wij besluiten hieruit, dat x een *kromme van de achtste klasse* $(l)_8$ omhult, wanneer X de rechte l beschrijft. Ter bevestiging van dit resultaat merken wij op, dat met de 8 snijpunten X van l en α^8 overeenkomen de 8 rechten door $A(X'')$ naar de bijbehoorende punten X'.

Daar $(l)_8$ *rationaal* moet wezen, dus 21 *dubbelraaklijnen* bezit, bevat l 21 paren X, Y waarvoor de overeenkomstige punten X', X''; Y', Y'' collineair zijn.

---

[1]) De krommen α^8 en ε^8 hebben in de singuliere punten $3\times5+9\times2\times2=51$ doorsneden; verder hebben zij op EA nog 3 punten gemeen; de overige 10 snijpunten vormen 5 mèt E collineair gelegen paren X', X''. Hieruit blijkt opnieuw, dat de involutiekromme van α^8 van de 5e klasse is.

6. Een willekeurige rechte bevat drie paren (X', X''), (Y', Y''), (Z', Z'') van X^3; de overeenkomstige punten X, Y, Z vormen blijkbaar een groep van een *nieuwe tripelinvolutie*[1]), die we door (XYZ) zullen aanduiden; zij blijkt van de *klasse* 21 te zijn.

Blijkbaar heeft (XYZ) singuliere punten in A en B_k. Zij x de graad der kromme α, welke de paren Y, Z bevat, die bij $X \equiv A$ behooren; zij verder y de graad der overeenkomstige bij B_k behoorende kromme β_k.

Laat men een punt Z de rechte l doorloopen, dan zal het toegevoegde paar X, Y een kromme λ beschrijven, waarvan wij den graad door z zullen aanduiden. Let men op de snijpunten van l met α en β_k, dan ziet men dat λ in A een x-voudig, in B_k een y-voudig punt moet hebben.

Ter bepaling van de getallen x, y, z kunnen wij drie vergelijkingen verkrijgen.

Beschouwen wij vooreerst de snijpunten van de krommen λ en μ, die door de rechten l en m bepaald zijn. Daartoe behooren de twee punten, die met lm een tripel vormen; verder z punten Z, waarvoor X op l en Y op m ligt; de overige doorsneden liggen in de singuliere punten. Men heeft dus de betrekking

$$z^2 = 2 + z + x^2 + 9y^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Laat men Z de kromme α^8 doorloopen, dan zal de figuur van den graad $8z$, welke door het paar X, Y wordt beschreven, het samenstel zijn van tweemaal α^8, vijfmaal α^x en tweemaal β_k^y. Dus is

$$8z = 16 + 5x + 18y \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Beschrijft Z de kromme $^*\beta_1^4$, dan bestaat de overeenkomstige figuur van den graad $4z$ uit de kromme β_1^4, uit driemaal α^x en uit de 8 krommen β_k^y $(k \neq 1)$. Hieruit volgt:

$$4z = 4 + 3x + 8y \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Uit (6), (7), (8) vindt men, door eliminatie van x en y,

$$z^2 - 77z + 882 = 0\,;$$

dus z is gelijk aan 63 of 14. De tweede waarde moet evenwel verworpen worden; immers boven bleek, dat (XYZ) van de klasse 21 is, zoodat l met λ minstens 42 punten gemeen heeft. Wij vinden dus de waarden

$$z = 63, \qquad x = 40, \qquad y = 16.$$

Voor de involutie (XYZ) is A een *singulier punt* van den graad 40, B_k een *singulier punt* van den graad 16.

---

[1]) Deze eigenschap is kenmerkend voor de tripelinvoluties der *derde* klasse.

Daar l en λ behalve de reeds genoemde 21 paren nog slechts coïncidenties kunnen gemeen hebben, is de *coïncidentiekromme* van (XYZ) van den *graad* 21, δ^{21}.

Blijkbaar heeft α^{40} in A een 20-voudig punt, β_k^{16} in B_k een 8-voudig punt; in die punten heeft δ^{21} de raaklijnen met α^{40} en β_k^{16} gemeen.

Als men X in A plaatst en Y in B_k, dan omhult $x = X'X''$ een kromme van de 5^e klasse, $y = Y'Y''$ een kegelsnede; er zijn dus 10 rechten $x = y$. Hieruit volgt, dat de singuliere kromme α^{40} in B_k tienvoudige punten heeft. Op analoge wijs vindt men, dat de kromme β_k^{16} viervoudige punten heeft in B_l; door A gaat ze tienmaal, door B_k achtmaal.

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan van den Heer N. G. W. H. BEEGER: „*Over de polynomia van* HERMITE *en van* ABEL."

(Mede aangeboden door den Heer JAN DE VRIES).

Prof. KAPTEYN heeft de volgende ontwikkeling afgeleid[1]):

$$\frac{1}{\sqrt{(1-\theta^2)}} e^{\alpha^2 - \frac{(\alpha-\theta x)^2}{1-\theta^2}} = \sum_0^\infty \frac{\theta^n H_n(x) H_n(\alpha)}{2^n \, . \, n!} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin $H_n(x)$ de polynomia van HERMITE voorstellen. Stellen we hierin $\alpha = 0$ dan komt er:

$$\frac{1}{\sqrt{(1-\theta^2)}} e^{-\frac{\theta^2 x^2}{1-\theta^2}} = \sum_0^\infty \frac{\theta^n H_n(x) H_n(o)}{2^n \, . \, n!} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Nu geldt voor de polynomia van HERMITE:

$$H_{2n+1}(0) = 0 \qquad H_{2n}(0) = (-1)^n \frac{(2n)!}{n!} \sqrt{\pi} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Hierdoor gaat de bovenstaande betrekking over in:

$$\frac{1}{\sqrt{(1-\theta^2)}} e^{-\frac{\theta^2 x^2}{1-\theta^2}} = \sum_0^\infty (-1)^n \frac{H_{2n}(x)}{2^{2n} \, . \, n!} \theta^{2n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Voor de polynomia $\varphi_n(x)$ van ABEL geldt de ontwikkeling:

$$\frac{1}{1-\theta} e^{-\frac{x^2\theta}{1-\theta}} = \sum_0^\infty \varphi_n(x^2)\, \theta^n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Vervangen we in (4) θ^2 door θ dan krijgen we:

[1]) Verslagen der K. A. v. W. Deel XXII, p. 1064 (22).

$$\frac{1}{\sqrt{(1-\theta)}}\, e^{-\frac{\theta x^2}{1-\theta}} = \sum_0^\infty (-1)^n \frac{H_{2n}(x)}{2^{2n}\,.\,n!}\,\theta^n$$

Vermenigvuldigen we het linkerlid dezer betrekking met $\frac{1}{\sqrt{(1-\theta)}}$ en het rechterlid met $\sum_0^\infty \frac{(2n)!}{2^{2n}\,.\,(n!)^2}\,\theta^n$, dan wordt het linkerlid gelijk aan het linkerlid van (5). Door de coëfficienten van θ^n der beide rechterleden aan elkaar gelijk te stellen vinden we de volgende betrekking tusschen de polynomia van ABEL en die van HERMITE:

$$\varphi_n(x^2) = \frac{1}{2^{2n}} \sum_{k=0}^{n} (-1)^{n-k} \frac{(2k)!}{(k!)^2(n-k)!}\, H_{2n-2k}(x) \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Vermenigvuldigen we beide leden van (6) met

$$H_{2n-i}(x)\, e^{-x^2}\, dx$$

en integreeren tusschen $-\infty$ en $+\infty$ dan komt er, door toepassing van de bekende integralen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(x)\, H_n(x)\, e^{-x^2}\, dx = 0 \qquad m \neq n$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m^2(x)\, e^{-x^2}\, dx = 2^m\,.\,m!\,\sqrt{\pi}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x^2)\, H_{2n-2i}(x)\, e^{-x^2}\, dx = (-1)^n \frac{(2n-2i)!(2i)!}{(i!)^2(n-i)!2^{2i}}\,\sqrt{n}\,. \quad (7)$$

Door Prof. KAPTEYN wordt de volgende integraalvorm afgeleid voor de polynomia van HERMITE [1]):

$$H_n(x) = \frac{e^{x^2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}}\, u^n \cos\left(xu - \frac{n\pi}{2}\right) du.$$

Substitueeren we deze uitdrukking in (6):

$$\varphi_n(x^2) = \frac{e^{x^2}}{2^{2n}\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} \sum_{k=0}^{n} (-1)^{n-k} \frac{(2k)!}{(k!)^2(n-k)!}\, u^{2n-2k} \cos\,(xu - (n-k)\,\pi)\, du$$

of, als we de cosinus uitwerken:

$$\varphi_n(x^2) = \frac{e^{x^2}}{2^{2n}\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} \cos xu du \sum_{k=0}^{n} \frac{(2k)!}{(k!)^2(n-k)!}\, u^{2(n-k)} \quad . \quad . \quad (8)$$

[1]) l. c. p. 1059 (9).

Nu is

$$(2k)! = \int_0^\infty e^{-y} y^{2k} dy$$

dus

$$\left.\begin{aligned} &\sum_0^n \frac{(2k)!}{(k!)^2(n-k)!} u^{2(n-k)} = \sum_0^n \frac{u^{2(n-k)}}{(k!)^2(n-k)!} \int_0^\infty e^{-y} y^{2k} dy = \\ &= u^{2n} \int_0^\infty e^{-y} dy \sum_0^n \frac{1}{(k!)^2(n-k)!} \left(\frac{y}{u}\right)^{2k} = \frac{u^{2n}}{n!} \int_0^\infty e^{-y} dy \sum_0^n \frac{1}{k!} \binom{n}{k} \left(\frac{y}{u}\right)^{2k} \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Voor de polynomia von ABEL geldt:

$$\varphi_n\left(-\frac{y^2}{u^2}\right) = \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!} \binom{n}{k} \left(\frac{y}{u}\right)^{2k}$$

zoodat we voor (9) kunnen schrijven:

$$\frac{u^{2n}}{n!} \int_0^\infty e^{-y} \varphi_n\left(-\frac{y^2}{u^2}\right) du$$

In (8) gesubstitueerd krijgen we de dubbelintegraal:

$$\varphi_n(x^2) = \frac{e^{x^2}}{n!\,2^{2n}\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} u^{2n+1} \cos xu du \int_0^\infty e^{-ut} \varphi_n(-t^2) dt$$

als we bovendien nog invoeren $y = ut$.

Door hierin te substitueeren $u = 2y$ gaat zij over in:

$$\varphi_n(x^2) = \frac{4e^{x^2}}{n!\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-y^2} y^{2n+1} \cos 2xy dy \int_0^\infty e^{-2yt} \varphi_n(-t^2) dt \quad . \quad . \quad (10)$$

Maken we gebruik van de, eveneens door Prof. KAPTEYN afgeleide betrekking [1]):

$$\int_0^\infty e^{-t} \frac{t^n}{(1+t)^{n+1}} dt = \int_0^\infty e^{-t} \frac{\varphi_n(t)}{1+t} dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

In (10) stellen we $x = \sqrt{t}$ en vermenigvuldigen beide leden daarna met

$$\frac{1}{1+t} e^{-t} dt$$

en integreeren tusschen 0 en ∞, dan krijgen we door gebruik te maken van (11):

[1]) l.c. pag. 1209 (14).

$$\int_0^\infty e^{-t}\frac{t^n}{(1+t)^{n+1}}\,dt = \frac{4}{n!\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-y^2}y^{2n+1}\,dy\int_0^\infty e^{-2yu}\,\varphi_n(-u^2)\,du\int_0^\infty \frac{\cos 2y\sqrt{t}}{1+t}\,dt.$$

Volgens een, uit de theorie der integraallogarithmus bekende integraal, is [1])

$$\int_0^\infty \frac{\cos 2y\sqrt{t}}{1+t}\,dt = 2\int_0^\infty \frac{x\cos 2yx}{1+x^2}\,dx = -\,e^{-2y}\,li_1\,(e^{2y}) - e^{2y}\,li\,(e^{-2y})$$

dus:

$$\left.\begin{aligned}\int_0^\infty e^{-t}\frac{t^n}{(1+t)^{n+1}}\,dt = -\frac{4}{n!\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-y^2}y^{2n+1}\{e^{-2y}li_1(e^{2y}) + e^{2y}li(e^{-2y})\}\,dy\,.\\ .\int_0^\infty e^{-2yu}\varphi_n(-u^2)\,du\end{aligned}\right\}.\;(12)$$

Sommeeren we dit van 0 tot ∞:

$$\int_0^\infty e^{-t}\,dt = -\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-y^2}\{e^{-2y}li_1(e^{2y}) + e^{2y}li(e^{-2y})\}\,dy\int_0^\infty e^{-2yu}du\sum_0^\infty \frac{y^{2n+1}}{n!}\varphi_n(-u^2)$$

Nu is [2]):

$$\sum_0^\infty \frac{x^m}{m!}\varphi_m(a) = e^x J_0(2\sqrt{ax})$$

waarin J_0 de Bessel'sche functie van de nul-de orde voorstelt. Daaruit volgt derhalve:

$$1 = -\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty y\{e^{-2y}li_1\,(e^{2y}) + e^{2y}li(e^{-2y})\}\,dy\int_0^\infty e^{-2yu}J_0(2iuy)\,du.$$

Zooals bekend, is

$$J_0\,(2iuy) = \sum_{u=0}^\infty \frac{u^{2n}y^{2n}}{(n!)^2}$$

dus

$$\int_0^\infty e^{-2uy}\,J_0\,(2iuy)\,du = \sum_{n=0}^\infty \frac{y^{2n}}{(n!)^2}\int_0^\infty e^{-2uy}u^{2n}du = \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{y(n!)^2 2^{2n+1}}\int_0^\infty e^{-z}\,z^{2n}\,dz =$$

$$= \sum_{n=0}^\infty \frac{(2n!)}{y(n!)^2\,2^{2n+1}}\,.$$

Dit invoerende krijgen we

$$1 = -\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty [e^{-2y}\,li_1\,(e^{2y}) + e^{2y}\,li\,(e^{-2y})]\,dy\,.\sum_{n=0}^\infty \frac{(2n)!}{(n!)^2 2^{2n+1}}$$

---

[1]) Zie b.v. Theorie des Integrallogarithmus Dr. Nielsen pag. 24.

[2]) Versl. d. K. A. v. W. pag. 1206 (9).

of

$$\frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty}\binom{2n}{n}\frac{1}{2^{2n+1}}} = -\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}[e^{-2y}\,li_1(e^{2y}) + e^{2y}\,li(e^{-2y})]\,dy \quad . \quad (13)$$

Volgens een reeds meer gebruikte integraal is

$$\int_0^{\infty}[e^{-2y}li_1(e^{2y}) + e^{2y}li(e^{-2y})]\,dy = -2\int_0^{\infty} t\cos t\,dt\int_0^{\infty}\frac{dy}{4y^2+t^2} = -\lim_{y=\infty}\int_0^{\infty}\cos t\,\mathrm{arc\,tg}\,\frac{2y}{t}\,dt\,.$$

De formule (13) kan dus ook als volgt geschreven worden:

$$\frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty}\binom{2n}{n}\frac{1}{2^{2n+1}}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\lim_{y=\infty}\int_0^{\infty}\cos t\,\mathrm{arc\,tg}\,\frac{2y}{t}\,dt \quad . \quad . \quad (14)$$

Vermenigvuldigen we formule (11) met $\frac{x^n}{n!}$ en sommeeren dan van $n = 0$ tot $n = \infty$:

$$\int_0^{\infty}\frac{e^{-t}}{1+t}\,dt\sum_0^{\infty}\frac{x^n}{n!}\left(\frac{t}{1+t}\right)^n = \int_0^{\infty}\frac{e^{-t}}{1+t}\,dt\sum_0^{\infty}\frac{x^n}{n!}\varphi_n(t) = \int_0^{\infty}\frac{e^{-t+x}}{1+t}J_0(2\sqrt{xt}),$$

of

$$\int_0^{\infty}\frac{e^{-t^2+(x-1)t}}{1+t}\,dt = e^x\int_0^{\infty}\frac{e^{-t}}{1+t}J_0(2\sqrt{xt})\,dt \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Om uit formule (11) nog andere betrekkingen af te leiden gaan we aldus te werk. In de dissertatie van Dr. NIJLAND [1]) wordt voor de polynomia van ABEL de volgende betrekking afgeleid:

$$\varphi_n'(x) = -\sum_{k=0}^{n-1}\varphi_k(x)\,.$$

Sommeeren we nu formule (11) van $n = 0$ tot $n - 1$:

$$\int_0^{\infty}e^{-t}\sum_0^{n-1}\frac{t^n}{(1+t)^{n+1}}\,dt = \int_0^{\infty}\frac{e^{-t}}{1+t}\sum_0^{n-1}\varphi_n(t)\,dt$$

of

$$\int_0^{\infty}e^{-t}\left\{\frac{t^n}{(t+1)^n}-1\right\}dt = \int_0^{\infty}\frac{e^{-t}}{1+t}\varphi_n'(t)\,dt$$

of

---

[1]) Over een bijzondere soort van geheele functiën. Utrecht. 1896 pag. 19.

$$-1+\int_0^\infty e^{-t}\frac{t^n}{(t+1)^n}\,dt=\int_0^\infty \frac{e^{-t}}{1+t}\varphi_n'(t)\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Het tweede lid integreeren we partieel:

$$\int_0^\infty \frac{e^{-t}}{1+t}\varphi_n'(t)\,dt=\left|\varphi_n(t)\frac{e^{-t}}{1+t}\right|_0^\infty+\int_0^\infty \frac{(1+t)+1}{(1+t)^2}e^{-t}\varphi_n(t)\,dt=$$

$$=-1+\int_0^\infty \frac{e^{-t}}{1+t}\varphi_n(t)\,dt+\int_0^\infty \frac{e^{-t}}{(1+t)^2}\varphi_n(t)\,dt.$$

Formule (16) gaat over in:

$$\int_0^\infty e^{-t}\frac{t^n}{(1+t)^n}\,dt=\int_0^\infty \frac{e^{-t}}{1+t}\varphi_n(t)\,dt+\int_0^\infty \frac{e^{-t}}{(1+t)^2}\varphi_n(t)\,dt$$

of door toepassing van (11):

$$\int_0^\infty e^{-t}\frac{t^n}{(1+t)^n}\,dt=\int_0^\infty e^{-t}\frac{t^n}{(1+t)^{n+1}}\,dt+\int_0^\infty \frac{e^{-t}}{(1+t)^2}\varphi_n(t)\,dt.$$

De eerste integraal uit het tweede lid brengen we over naar het eerste lid en vinden dan:

$$\int_0^\infty e^{-t}\frac{t^{n+1}}{(1+t)^{n+1}}\,dt=\int_0^\infty \frac{e^{-t}}{(1+t)^2}\varphi_n(t)\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Passen we hierop weer hetzelfde proces toe en op de uitkomst weer enz. dan komt er ten slotte na m-malige toepassing:

$$\int_0^\infty e^{-t}\frac{t^{n+m}}{(1+t)^{n+1}}\,dt=m!\int_0^\infty \frac{e^{-t}}{(1+t)^{m+1}}\varphi_n(t)\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Deze formule kunnen we nog algemeener maken door, na deeling door $(-1)^m\, m!$, te sommeeren van 0 tot ∞, over m

$$\int_0^\infty e^{-2t}\frac{t^n}{(1+t)^{n+1}}\,dt=\int_0^\infty \frac{e^{-t}}{t+2}\varphi_n(t)\,dt. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Hierop passen we weer het boven uiteengezette proces toe en sommeeren daarna wederom na deeling door $(-1)^m\, m!$ enz. Ten slotte vinden we dan:

$$\int_0^\infty e^{-kt}\frac{t^{n+m}}{(1+t)^{n+1}}\,dt=m!\int_0^\infty e^{-t}\frac{\varphi_n(t)}{(t+k)^{m+1}}\,dt. \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

waarin k en m dus positieve geheele getallen voorstellen.

Natuurlijk kan hieruit weer een aan (12) analoge formule worden gevonden:

$$\left.\begin{aligned}&\int_0^\infty e^{-k^2u}\frac{u^n}{(1+u)^{n+1}}\,du = \\ &-\frac{4}{n!\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-y^2}y^{2n+1}\left[e^{-2yk}li_1(e^{2yk})+e^{2yk}li(e^{-2yk}\right].\,dy\int_0^\infty e^{-2ty}\varphi_n(-t^2)\,dt.\end{aligned}\right\}(21)$$

Door deze te sommeeren wordt echter weer formule (13) teruggevonden.

De formules (4) en (5) kunnen ook gebruikt worden om de polynomia H_{2n} in φ's uit te drukken. Daartoe vermenigvuldigen we de beide leden van (5) met

$$\sqrt{(1-\theta)} = 1 - \frac{1}{2}\theta - \frac{1}{2!}\cdot\frac{1}{2^2}\theta^2 - \frac{1}{3!}\cdot\frac{1.3}{2^3}\theta^3 - \frac{1}{4!}\frac{1.3.5}{2^4}\theta^4 - \ldots$$

Door den coëfficient van θ^n, uit het rechterlid der zoo verkregen vergelijking, gelijk te stellen aan den coëfficient van θ^n uit het rechterlid van (4) vinden we:

$$H_{2n}(x) = (-1)^n 2^{2n} n! \left\{\varphi_n(x^2) - \frac{1}{2}\varphi_{n-1}(x^2) - \sum_{k=2}^{n}\frac{1}{k!}\cdot\frac{1.3.5\ldots(2k-3)}{2k}\varphi_{n-k}(x^2)\right\} \quad (22)$$

Met behulp van deze uitdrukking kan een integraal worden afgeleid. Want, vermenigvuldigen we beide leden met

$$e^{-x}\varphi_m(x)\,dx$$

nadat we x^2 door x vervangen hebben, en integreeren tusschen 0 en ∞ dan vinden we, door gebruik te maken van de volgende bekende formules [1]:

$$\int_0^\infty e^{-x}\varphi_m(x)\,\varphi_n(x)\,dx = 0 \quad m \neq n$$

$$\int_0^\infty e^{-x}\varphi_m^2(x)\,dx = 1 \quad :$$

$$\int_0^\infty e^{-x}\varphi_m(x)\,H_{2n}(\sqrt{x})\,dx = (-1)^{n+1}\,2^{2n}\,.\,n!\,\frac{1}{(n-m)!}\cdot\frac{1.3.5\ldots(2n-2m-3)}{2^{n-m}}$$

of na eenige herleiding:

---

[1]) Dissertatie Dr. NIJLAND. p. 11.

$$\int_0^\infty e^{-x^2}\varphi_m(x^2)H_{2n}(x)x\,dx = (-1)^{n+1}2^{n+m-1}\frac{n!}{(n-m)!}\,1.3.5\ldots(2n-2m-3) \quad (23)$$

$$m < n-1\,.$$

Evenzoo vindt men

$$\int_0^\infty e^{-x^2}\varphi_n(x^2)\,H_{2n}(x)\,x\,dx = (-1)^n\,.\,2^{2n-1}\,.\,n! \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

en

$$\int_0^\infty e^{-x^2}\varphi_{n-1}(x^2)\,H_{2n}(x)\,x\,dx = (-1)^{n-1}\,.\,2^{2n-2}\,.\,n! \quad . \quad (25)$$

Schrijven we nu formule (22) in dezen vorm:

$$H_{2n}(x) = (-1)^n\,2^{2n}\,.\,n!\left\{\varphi_n(x^2) - \tfrac{1}{2}\varphi_{n-1}(x^2) - \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sum_{k=2}^{n}\frac{\Gamma(k-\frac{1}{2})}{k!}\varphi_{n-k}(x^2)\right\}$$

We weten dat: [1])

$$\varphi_{n-k}(x^2) = \frac{e^{x^2}}{(n-k)!}\int_0^\infty e^{-\alpha}\alpha^{n-k}J_0(2x\sqrt{\alpha})\,d\alpha.$$

Dit substitueeren we:

$$H_{2n}(x) = (-1)^n\,.\,2^{2n}\Big\{n!\varphi_n(x^2) - \tfrac{1}{2}n!\varphi_{n-1}(x^2) - \frac{1}{2\sqrt{\pi}}e^{x^2}\int_0^\infty e^{-\alpha}J_0(2x\sqrt{\alpha})\,d\alpha.$$

$$.\sum_{k=2}^{n}\frac{n!}{k!(n-k)!}\,\Gamma(k-\tfrac{1}{2})\alpha^{n-k}.$$

Verder voeren we in:

$$\Gamma(k-\tfrac{1}{2}) = \int_0^\infty e^{-t}\,t^{k-\frac{3}{2}}\,dt$$

en

$$\tfrac{1}{2}\,n!\,\varphi_{n-1}(x^2) = \frac{e^{x^2}}{2\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-\alpha}J_0(2x\sqrt{\alpha})\,d\alpha\,.\,n\alpha^{n-1}\int_0^\infty e^{-t}t^{-\frac{1}{2}}dt.$$

We vinden dan:

$$H_{2n}(x) = (-1)^n 2^{2n}\left\{n!\varphi_n(x^2) - \frac{e^{x^2}}{2\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-\alpha}J_0(2x\sqrt{\alpha})\,d\alpha\int_0^\infty e^{-t}\,t^{-\frac{3}{2}}\sum_{k=1}^{n}\binom{n}{k}\alpha^{n-k}\,t^k\right.$$

[1]) Verslagen K. A. v. W. 1913 pag. 1206.

of na eenige herleiding:

$$\left.\begin{aligned}&(-1)^{n-1}\frac{1}{2^{2n}}H_{2n}(x)+n!\,\varphi_n(x^2)=\\&=\frac{e^{x^2}}{2\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-\alpha}J_0(2x\sqrt{\alpha})\,d\alpha\int_0^\infty e^{-t}t^{-\frac{3}{2}}\left\{(\alpha+t)^n-\alpha^n\right\}dt\end{aligned}\right\} \quad . \quad (26)$$

Voor $x=0$ volgen uit de formules (6) en (22) deze identiteiten:

$$2^{2n}=\sum_{k=0}^{n}\frac{(2k)!(2n-2k)!}{k!^2(n-k)!^2} \quad \text{of} \quad \frac{n!^2}{(2n)!}2^{2n}=\sum_{k=0}^{n}\frac{\binom{n}{k}^2}{\binom{2n}{2k}} \quad . \quad . \quad (27)$$

en

$$\frac{(2n)!}{n!}=2^{2n}\,.\,n!\left\{\frac{1}{2}-\sum_{k=2}^{n}\frac{1}{k!}\frac{1.3.5\,..\,(2k-3)}{2^k}\right\}$$

of

$$\frac{1}{\frac{n!^2}{(2n)!}2^{2n}}=\frac{1}{2}-\sum_{k=2}^{n}\frac{1}{k!}\frac{1.3.5\,...\,(2k-3)}{2^k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt eene mededeeling aan van den Heer M. J. VAN UVEN: „*De foutenvereffening met en zonder voorwaarden en de bepaling van de gewichten der onbekenden, afgeleid uit mechanische beginselen.*"

(Mede aangeboden door den Heer CARDINAAL).

Van de oplossing der waarnemingsvergelijkingen volgens de methoden der kleinste kwadraten zijn reeds tal van meetkundige en mechanische beelden ontworpen. Bij de meetkundige beelden spelen in den regel de vectoren een hoofdrol (L. VON SCHRUTKA [1]), C. RODRIGUEZ [2])). De mechanische voorstellingen zijn deels ontleend aan de leer van het „voetpuntszwaartepunt" (Y. VILLARCEAU [3]), M. D'OCAGNE [4])), deels

[1]) L. VON SCHRUTKA. Eine vectoranalytische Interpretation der Formeln der Ausgleichungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Archiv der Math. u. Physik, 3. Reihe Bd. 21 (1913), p. 293.

[2]) C. RODRIGUEZ. La compensacion de los Errores desde el punto de vista geometrico Mexico, Soc. Cientif. „Antonio Alzate", vol. 33 (1913—1914), p. 57.

[3]) Y. VILLARCEAU. Transformations de l'astronomie nautique. Comptes Rendus, 1876 I, 531.

[4]) M. D'OCAGNE. Sur la détermination géométrique du point le plus probable donné par un système de droites non convergentes. Comptes Rendus, 1892 I, p. 1415. Journal de l'Ecole Polytechn Cah. 63 (1893), p. 1.

aan de elasticiteitsleer (S. FINSTERWALDER [1]), R. D'EMILIO [2]), S. WELLISCH, PANTOFLIČEK [3]), F. J. W. WHIPPLE [4]), M. WESTERGAARD [5]), G. ALBENGA [6])).

In het volgende willen we trachten een mechanische analogie van de oplossing der waarnemingsvergelijkingen te ontwikkelen, zoowel in de onderstelling, dat er geen voorwaarden zijn toegevoegd als voor het geval er naast de waarnemingsvergelijkingen nog *conditievergelijkingen* zijn gegeven. Bovendien zullen ook de *gewichten der onbekenden* in deze beide gevallen uit mechanische beschouwingen afgeleid worden.

De hier ontwikkelde methode is gegrondvest op de leer van het evenwicht van een punt, dat onder den invloed van elastische krachten verkeert en is in beginsel het meest verwant aan de door de laatstgenoemde onderzoekers gevolgde werkwijze.

Ter wille van de algemeenheid zullen we werken met een willekeurig aantal (N) onbekenden, welke we opvatten als coördinaten van een ruimte van N afmetingen. Aan het eind zullen we, ter wille van een meer rechtstreeksche aanschouwelijkheid, de uitkomsten samenvatten voor het geval van twee onbekenden.

I. Ter bepaling van de N onbekenden

$$x, \; y, \; z, \; . \; . \; . \; . \; (N)$$

zijn gegeven de n waarnemingsvergelijkingen

$$a_i x + b_i y + c_i z + \ldots + m_i = 0 \qquad (i = 1, \ldots n),$$

waaraan resp. de gewichten g_i worden toegekend.

Bij de in het vervolg herhaaldelijk optredende sommaties zullen we een sommeering over de coördinaten $x, y, z, \ldots$ of over de daarmee overeenkomende grootheden (bijv. hun coëfficienten $a_i, b_i, c_i, \ldots$) aanduiden door Σ, terwijl de sommeering over de n waarnemingsvergelijkingen, dus over i van 1 tot n zal worden aangewezen door $[\;]$. Stellen we dus dienovereenkomstig

---

[1]) S. FINSTERWALDER. Bemerkungen zur Analogie zwischen Aufgaben der Ausgleichungsrechnung und solchen der Statik. Sitzungsber. der K. B. Akad. d. Wissensch. zu München, Bd. 33 (1903), p. 683.

[2]) R. D'EMILIO. Illustrazioni geometriche e meccaniche del principio dei minimi quadrati. Atti d. R. Instituto Veneto di scienze, lettre ed arti, T. 62 (1902—1903), p. 363.

[3]) S. WELLISCH. Fehlerausgleichung nach der Theorie des Gleichgewichts elastischer Systeme. PANTOFLIČEK. Fehlerausgleichung nach dem Prinzipe der kleinsten Deformationsarbeit. Oesterr. Wochenschrift f. d. öff. Baudienst, 1908, p. 428.

[4]) F. J. W. WHIPPLE. Prof. Bryan's mean rate of increase. A mechanical illustration. The mathematical Gazette, vol. 3 (1905), p. 173.

[5]) M. WESTERGAARD. Statisk Fejludjaevning. Nyt Tidsskrift for Matematik, B, T. 21 (1910), pp. 1 en 25

[6]) G. ALBENGA. Compensazione grafica con la figura di errore (Punti determinati per intersezione). Atti d. R. Accad. d. Sc. di Torino, T. 47 (1912), p. 377.

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + \ldots = \Sigma a_i^2$$

en voeren we in

$$\alpha_i = \frac{a_i}{\sqrt{\Sigma a_i^2}}, \quad \beta_i = \frac{b_i}{\sqrt{\Sigma a_i^2}}, \quad \gamma_i = \frac{c_i}{\sqrt{\Sigma a_i^2}}, \ldots \mu_i = \frac{m_i}{\sqrt{\Sigma a_i^2}},$$

dan kunnen we de waarnemingsvergelijkingen in den volgenden (z.g. normaal-) vorm brengen

$$V_i \equiv \alpha_i x + \beta_i y + \gamma_i z + \ldots + \mu_i = 0 \qquad (i = 1, \ldots n)$$

of

$$V_i \equiv \Sigma \alpha_i x + \mu_i = 0 \qquad (i = 1, \ldots n).$$

Deze vergelijkingen hebben dan resp. de gewichten

$$p_i = g_i \Sigma a_i^2.$$

De vergelijkingen $V_i = 0$ stellen $(N-1)$-dimensionale lineaire ruimten voor; hun normalen hebben resp. tot richtingscosinussen $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \ldots)$.

Ten gevolge van de waarnemingsfouten zijn de vergelijkingen $V_i = 0$ met elkaar in strijd, d.w.z. gaan de n lineaire ruimten $V_i = 0$ *niet* door éénzelfde punt. Substitueeren we in de uitdrukkingen V_i de coördinaten $x, y, z, \ldots$ van een willekeurig punt P, dan krijgt V_i de waarde v_i, welke grootheid den afstand van het punt P tot de ruimte $V_i = 0$ voorstelt.

De afstand van $V_i = 0$ tot P is te beschouwen als een vector $\mathfrak{v}_i$ met den tensor v_i en de richtingscosinussen $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \ldots$

We stellen ons nu voor, dat op een punt P (van de N-dimensionale ruimte) een kracht $\mathfrak{F}_i$ wordt uitgeoefend, die gericht is volgens de normaal $\mathfrak{v}_i$ (en wel van het punt naar $V_i = 0$ toe) en waarvan het bedrag evenredig is met den afstand v_i en een voor de ruimte V_i kenmerkenden factor p_i. (Men kan zich bijv. denken, dat de ruimte $V_i = 0$ de evenwichtsstand is van een ruimte $V_i = v_i$, die tengevolge van elastische doorbuiging door P gaat).

De ruimte V_i werkt dus op P met de kracht

$$\mathfrak{F}_i = - p_i \mathfrak{v}_i.$$

Alle ruimten $V_i (i = 1, \ldots n)$ te zamen oefenen derhalve op P een werking uit, waarvan de resultante bedraagt

$$\mathfrak{F} = [\mathfrak{F}_i] = - [p_i \mathfrak{v}_i].$$

De resulteerende kracht is afhankelijk van de ligging van het punt P. In de ruimte van N afmetingen hebben we blijkbaar een vectorveld $\mathfrak{F}$, bepaald door bovenstaande vergelijking.

We vragen nu: in welk punt P maken deze krachten $\mathfrak{F}_i$ met elkaar evenwicht? Voor dit punt P geldt dan

$$= 0$$

of

$$[p_i \mathfrak{v}_i] = 0.$$

De „componenten” van deze vectorvergelijking op de assen luiden

$$[p_i v_i \alpha_i] = 0, \ [p_i v_i \beta_i] = 0, \ [p_i v_i \gamma_i] = 0, \ldots \ .$$

Substitueeren we voor v_i de uitdrukkingen $V_i = \Sigma \alpha_i x + \mu_i$, dan komt er

$$[p_i \alpha_i^2]\, x + [p_i \alpha_i \beta_i]\, y + [p_i \alpha_i \gamma_i]\, z + \ldots + [p_i \alpha_i \mu_i] = 0,$$
$$[p_i \beta_i \alpha_i]\, x + [p_i \beta_i^2]\, y + [p_i \beta_i \gamma_i]\, z + \ldots + [p_i \beta_i \mu_i] = 0,$$
$$[p_i \gamma_i \alpha_i]\, x + [p_i \gamma_i \beta_i]\, y + [p_i \gamma_i^2]\, z + \ldots + [p_i \gamma_i \mu_i] = 0,$$

. . . .

of, daar

$$\alpha_i = \frac{a_i}{\sqrt{\Sigma a_i^2}}, \ \beta_i = \frac{b_i}{\sqrt{\Sigma a_i^2}}, \ \gamma_i = \frac{c_i}{\sqrt{\Sigma a_i^2}}, \ldots \mu_i = \frac{m_i}{\sqrt{\Sigma a_i^2}}, \ p_i = g_i \, \Sigma a_i^2,$$

$$[g_i a_i^2]\, x + [g_i a_i b_i]\, y + [g_i a_i c_i]\, z + \ldots + [g_i a_i m_i] = 0,$$
$$[g_i b_i a_i]\, x + [g_i b_i^2]\, y + [g_i b_i c_i]\, z + \ldots + [g_i b_i m_i] = 0,$$
$$[g_i c_i a_i]\, x + [g_i c_i b_i]\, y + [g_i c_i^2]\, z + \ldots + [g_i c_i m_i] = 0,$$

. . . .

Hiermee zijn de „normaalvergelijkingen” afgeleid.

De kracht $\mathfrak{F}_i = - p_i \mathfrak{v}_i$ heeft de potentiaal

$$U_i = \tfrac{1}{2} p_i v_i^2 = \tfrac{1}{2} p_i V_i^2 ;$$

immers

$$(F_i)_x = - \frac{\partial U_i}{\partial x} = - p_i V_i \frac{\partial V_i}{\partial x} = - p_i v_i \alpha_i \quad \text{enz.}$$

De totale potentiaal is dus

$$U = [U_i] = \tfrac{1}{2} [p_i V_i^2].$$

Daar de vergelijking $V_i = \Sigma \alpha_i x + \mu_i = 0$ het gewicht p_i heeft, is de middelbare fout van gewicht 1 bepaald uit

$$\varepsilon^2 = \frac{[p_i v_i^2]}{n - N},$$

zoodat

$$\varepsilon^2 = \frac{2U}{n - N}.$$

Voor het punt P, dat voldoet aan de normaalvergelijkingen, is de potentiaal, dus ook ε^2 minimum.

Het „gewicht” van den afstand $\mathfrak{v}_i$ was p_i. We kunnen dit gewicht achteraf bepalen, wanneer we den invloed kennen, die de ruimte V_i *alleen* op een zeker punt uitoefent. We hebben dan n.l. slechts de grootte F_i van de kracht $\mathfrak{F}_i$ door v_i te deelen.

II. We gaan nu, ten einde de gewichten der onbekenden te vinden,

door translatie den oorsprong verleggen naar het punt P, dat aan de normaalvergelijkingen voldoet.

Noemen we de minimumpotentiaal U_0, stellen we de nieuwe coördinaten voor door $x', y', z', \ldots$ en voeren we nog in

$$V_i' = \alpha_i x' + \beta_i y' + \gamma_i z' + \ldots = \Sigma \alpha_i x',$$

dan krijgen we

$$[p_i V_i'^2] = 2(U - U_0) = 2U'.$$

U' beteekent dan het potentiaalverschil dat bestaat tusschen een punt $(x', y', z', \ldots)$ en het *minimumpunt* P.

De vergelijking $[p_i V_i'^2] = 2U'$ stelt een kwadratische $(N-1)$-dimensionale ruimte Ω voor, die gesloten is (ellipsoïdisch) en P tot middelpunt heeft. Deze ruimte Ω is een *aequipotentiaalruimte* of *niveauruimte* en tevens de meetkundige plaats der punten, die gelijke ε hebben. We zullen deze ruimten Ω gemakshalve *hyperellipsoïdes* noemen. De hyperellipsoïdes Ω liggen homothetisch om P als gelijkvormigheidspunt.

Voeren we de hoofdassen als coördinaatassen $X, Y, Z, \ldots$ in, dan krijgen we voor Ω een vergelijking van den vorm

$$AX^2 + BY^2 + CZ^2 + \ldots = 2U'.$$

Voor de componenten van $\mathfrak{F}$ in de richtingen der hoofdassen vinden we dan

$$F_X = -\frac{\partial U'}{\partial X} = -AX, \; F_Y = -\frac{\partial U'}{\partial Y} = -BY, \; F_Z = -\frac{\partial U'}{\partial Z} = -CZ, \text{ enz.}$$

We kunnen derhalve deze componenten toeschrijven aan aantrekkende werkingen der ruimten $X=0$, $Y=0$, $Z=0, \ldots$ (hoofdmiddelruimten), die gericht zijn loodrecht op deze ruimten en evenredig zijn met de „hoofdgewichten" $A, B, C, \ldots$

Voor een punt van de X-hoofdas geldt nu

$$F_X = -AX \;, \; F_Y = 0 \;, \; F_Z = 0, \text{ enz.}$$

Men kan bijgevolg het hoofdgewicht A bepalen, door de kracht in een punt van de X-hoofdas te deelen door den afstand X van dat punt tot de hoofdmiddelruimte $X = 0$.

Om het gew .ht van een andere richting, l, te bepalen heeft men slechts de pu ten te zoeken, waar de richting van de kracht met deze richting samenvalt, d.w.z. de punten, waar de normaal op de hyperellipsoïdes Ω de richting l heeft. Deelt men dan de grootte van de in zulk een punt Q heerschende kracht door den afstand van de raakruimte van Q tot het middelpunt P, dan vindt men als quotient het gewicht van de gegeven richting.

Willen we dus het gewicht q_x van de richting der oorspronkelijke

x'-as, (of van de x-as) bepalen, dan hebben we slechts terug te keeren tot het coördinaatstelsel $(x', y', z', \ldots)$, ten opzichte waarvan de niveauruimten de vergelijking

$$[p_i V_i'^2] = 2U'$$

hebben.

Voor een punt $Q(x', y', z', \ldots)$, waarvan de normaal op de door Q aangebrachte niveauruimte evenwijdig is met de x'-as (of met de x-as), geldt

$$F_{x'} = -g_x x' \quad , \quad F_{y'} = 0 \quad , \quad F_{z'} = 0, \text{ enz.}$$

of

$$\frac{\partial U'}{\partial x'} = g_x x' \quad , \quad \frac{\partial U'}{\partial y'} = 0 \quad , \quad \frac{\partial U'}{\partial z'} = 0, \text{ enz.}$$

derhalve

$$[p_i \alpha_i V_i'] = g_x x' \quad , \quad [p_i \beta_i V_i'] = 0 \quad , \quad [p_i \gamma_i V_i'] = 0, \text{ enz.}$$

of

$$\begin{aligned}
&[p_i \alpha_i^2]\, x' + [p_i \alpha_i \beta_i]\, y' + [p_i \alpha_i \gamma_i]\, z' + \ldots = g_x x', \\
&[p_i \beta_i \alpha_i]\, x' + [p_i \beta_i^2]\, y' + [p_i \beta_i \gamma_i]\, z' + \ldots = 0, \\
&[p_i \gamma_i \alpha_i]\, x' + [p_i \gamma_i \beta_i]\, y' + [p_i \gamma_i^2]\, z' + \ldots = 0, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}$$

of

$$\begin{aligned}
&[p_i \alpha_i^2] \frac{1}{g_x} + [p_i \alpha_i \beta_i] \frac{y'}{g_x x'} + [p_i \alpha_i \gamma_i] \frac{z'}{g_x x'} + \ldots - 1 = 0, \\
&[p_i \beta_i \alpha_i] \frac{1}{g_x} + [p_i \beta_i^2] \frac{y'}{g_x x'} + [p_i \beta_i \gamma_i] \frac{z'}{g_x x'} + \ldots + 0 = 0, \\
&[p_i \gamma_i \alpha_i] \frac{1}{g_x} + [p_i \gamma_i \beta_i] \frac{y'}{g_x x'} + [p_i \gamma_i^2] \frac{z'}{g_x x'} + \ldots + 0 = 0, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}$$

of

$$\begin{aligned}
&[g_i a_i^2] \frac{1}{g_x} + [g_i a_i b_i] \frac{y'}{g_x x'} + [g_i a_i c_i] \frac{z'}{g_x x'} + \ldots - 1 = 0, \\
&[g_i b_i a_i] \frac{1}{g_x} + [g_i b_i^2] \frac{y'}{g_x x'} + [g_i b_i c_i] \frac{z'}{g_x x'} + \ldots + 0 = 0, \\
&[g_i c_i a_i] \frac{1}{g_x} + [g_i c_i b_i] \frac{y'}{g_x x'} + [g_i c_i^2] \frac{z'}{g_x x'} + \ldots + 0 = 0, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}$$

Hieruit blijkt dat $\frac{1}{g_x}$ gevonden wordt als eerste onbekende uit de „gewijzigde" normaalvergelijkingen, welke wijziging daarin bestaat, dat de bekende termen resp. vervangen zijn door $-1,0,0$, enz.

Beschouwen we U (c.q. U_i) als $(N+1)^e$ coördinaat loodrecht op de N-dimensionale ruimte $(x, y, z, \ldots)$, dan stelt de vergelijking

$$p_i V_i^2 = 2 U_i$$

een kwadratische ruimte van N afmetingen voor, die opgebouwd is uit ∞ (N—1)-dimensionale lineaire „beschrijvende" ruimten, die alle evenwijdig zijn aan ($V_i = 0$, $U = 0$) en welker doorsnijding met de op ($V_i = 0$, $U = 0$) loodrecht staande platte vlakken congruente *parabolen* zijn. De parameter van deze onderling congruente parabolen is $\frac{1}{p_i}$.

De quadratische ruimte $p_i V_i^2 = 2 U_i$ zullen we kortheidshalve noemen een *parabolische cylinderruimte met parameter* $\frac{1}{p_i}$.

De vergelijking

$$[p_i V_i^2] = 2 U$$

stelt een kwadratische ruimte Ψ van N afmetingen voor, waarvan het middelpunt ligt in $U = \infty$ en waarvan de doorsneden met de N-dimensionale ruimten $U = const.$ hyperellipsoïdes Ω zijn. Ψ is dus de uitbreiding van de elliptische paraboloïde.

Het punt T van Ψ, dat de kleinste $U (U_0)$ heeft, dus het dichtst bij $U = 0$ ligt, en dat we den *top* van Ψ zullen noemen, heeft tot projectie op $U = 0$ het punt P, dat aan de normaalvergelijkingen voldoet.

Verplaatsen we het coördinaatstelsel $(x, y, z, \ldots, U)$ door translatie van O naar T, dan krijgt Ψ de vergelijking

$$[p_i V_i'^2] = 2 U' = 2 (U - U_0).$$

Brengen we nu de omhullende cylinderruimte aan, welker „topruimte" samenvalt met de oneindig ver gelegen puntverzameling van de ruimte $x = 0$, dus de raakcylinderruimte, welker beschrijvende ruimten evenwijdig zijn aan de x-as, dan krijgen we voor de vergelijking van deze parabolische cylinderruimte

$$g_x x'^2 = 2 U'.$$

Haar parameter is $\frac{1}{g_x}$, dus 't omgekeerde van 't gewicht der x-richting.

III. We nemen nu aan, dat de onbekende $x, y, z, \ldots$ nog aan ν voorwaarden

$$\Phi_j (x, y, z, \ldots) = 0 \qquad (j = 1, \ldots \nu)$$

hebben te voldoen.

Het punt P is dan gedwongen te blijven op de gemeenschappelijke ($N - \nu$)-dimensionale doorsnijdingsruimte Φ van de ν ($N - 1$)-dimensionale ruimten Φ_j.

Het punt P is nu onder invloed van de elastische krachten $\mathfrak{F}_i$ in evenwicht, wanneer de resultante $\mathfrak{F} = [\mathfrak{F}_i]$ loodrecht staat op $\boldsymbol{\Phi}$.

De normaal in P op Φ_j moge tot richtingscosinussen hebben

$$\alpha_j' = \frac{\dfrac{\partial \Phi_j}{\partial x}}{\sqrt{\Sigma\left(\dfrac{\partial \Phi_j}{\partial x}\right)^2}}\,,\quad \beta_j' = \frac{\dfrac{\partial \Phi_j}{\partial y}}{\sqrt{\Sigma\left(\dfrac{\partial \Phi_j}{\partial x}\right)^2}}\,,\quad \gamma_j' = \frac{\dfrac{\partial \Phi_j}{\partial z}}{\sqrt{\Sigma\left(\dfrac{\partial \Phi_j}{\partial x}\right)^2}}\,,\ \text{enz.}$$

De normalen in P op de ruimten Φ_j vormen een lineaire $\boldsymbol{\nu}$-dimensionale ruimte. In deze ruimte moet $\mathfrak{F}$ liggen, d. w. z. $\mathfrak{F}$ moet ontbonden kunnen worden volgens deze normalen, welker eenheidsvectoren zullen worden aangeduid door $\mathfrak{w}_j$.

Men heeft dus

$$\mathfrak{F} = [q_j\, \mathfrak{w}_j]'$$

waarin $[\ \ ]'$ de sommatie over j van 1 tot $\boldsymbol{\nu}$ aanwijst.

De componenten van deze vectorvergelijking zijn

$$[p_i v_i \alpha_i] + [q_j\, \alpha_j']' = 0, [p_i v_i \beta_i] + [q_j\, \beta_j] = 0, [p_i v_i \gamma'_i]' + [q_j\, \gamma_j']' = 0, \text{enz.}$$

of

$$\begin{aligned}
&[p_i \alpha_i^2]\, x + [p_i \alpha_i \beta_i]\, y + [p_i \alpha_i \gamma_i]\, z + \ldots + [p_i \alpha_i \mu_i] + [q_j\, \alpha_j']' = 0,\\
&[p_i \beta_i \alpha_i]\, x + [p_i \beta_i^2]\, y + [p_i \beta_i \gamma_i]\, z + \ldots + [p_i \beta_i \mu_i] + [q_j\, \beta_j']' = 0,\\
&[p_i \gamma_i \alpha_i]\, x + [p_i \gamma_i \beta_i]\, y + [p_i \gamma_i^2]\, z + \ldots + [p_i \gamma_i \mu_i] + [q_j\, \gamma_j']' = 0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}$$

Stellen we nog

$$q_j' = q_j \sqrt{\Sigma\left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial x}\right)^2}, \quad (j = 1, \ldots \boldsymbol{\nu})$$

dan kunnen we voor bovenstaande vergelijkingen ook schrijven:

$$\begin{aligned}
&[g_i a_i^2]\, x + [g_i a_i b_i]\, y + [g_i a_i c_i]\, z + \ldots + [g_i a_i m_i] + [q_j' \frac{\partial \Phi_j}{\partial x}]' = 0,\\
&[g_i b_i a_i]\, x + [g_i b_i^2]\, y + [g_i b_i c_i]\, z + \ldots + [g_i b_i m_i] + [q_j' \frac{\partial \Phi_j}{\partial y}]' = 0,\\
&[g_i c_i a_i]\, x + [g_i c_i b_i]\, y + [g_i c_i^2]\, z + \ldots + [g_i c_i m_i] + [q_j' \frac{\partial \Phi_j}{\partial z}]' = 0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}$$

Deze N vergelijkingen dienen samen met de $\boldsymbol{\nu}$ voorwaarden $\Phi_j = 0$ ter bepaling der N onbekenden $x, y, z, \ldots$ en der $\boldsymbol{\nu}$ hulpgrootheden q_j'.

De oplossing van het probleem wordt nu niet voorgesteld door het middelpunt der hyperellipsoïdes $\boldsymbol{\Omega}$, maar door het punt waar de doorsnijdingsruimte $\boldsymbol{\Phi}$ (de „voorwaardenruimte") wordt *aangeraakt* door een exemplaar van de schaar dier hyperellipsoïdes $\boldsymbol{\Omega}$.

De analytische behandeling van het vraagstuk wordt vereenvou-

digd door de coördinaten zoo klein te nemen, dat we in de uitdrukkingen Φ_j met homogene lineaire vormen kunnen volstaan. Meetkundig wil dat zeggen, dat we een nieuwen oorsprong O' $(x_0, y_0, z_0, ..)$ kiezen op de voorwaardenruimte Φ en wel dicht bij de vermoedelijke ligging van het gezochte punt. De ruimten Φ worden dan vervangen door hun raakruimten R_j en de voorwaardenruimte Φ door haar raakruimte R van $N-\nu$ afmetingen, welke de doorsnede der raakruimten R_j is.

Duiden we de door translatie naar O' verkregen coördinaten aan door $\xi, \eta, \zeta, \ldots$, zoodat $x = x_0 + \xi$ enz., en stellen we

$$\alpha_i x_0 + \beta_i y_0 + \gamma_i z_0 + \ldots \mu_i = \overline{\mu_i} \quad , \quad a_i x_0 + b_i y_0 + c_i z_0 + \ldots + m_i = \overline{m_i},$$

dan vinden we

$$2U = [p_i(\alpha_i x + \beta_i y + \gamma_i z \ldots + \mu_i)^2] = [p_i(\alpha_i \xi + \beta_i \eta + \gamma_i \zeta + \ldots + \overline{\mu_i})^2]$$

of,

$$\alpha_i \xi + \beta_i \eta + \gamma_i \zeta + \ldots \overline{\mu_i} = \overline{V_i}$$

stellende,

$$2U = [p_i \overline{V_i}^2].$$

Voor de vergelijkingen $\Phi_j(x, y, z, \ldots) = 0$ kan nu geschreven worden:

$$\Phi_j(x_0, y_0, z_0, \ldots) + \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial x}\xi + \frac{\partial \Phi_j}{\partial y}\eta + \frac{\partial \Phi_j}{\partial z}\zeta + \ldots\right) + \ldots = 0$$

of, omdat O' op $\Phi_j = 0$ is aangenomen, en daar hoogere machten van $\xi, \eta, \zeta, \ldots$ te verwaarloozen zijn,

$$\frac{\partial \Phi_j}{\partial x}\xi + \frac{\partial \Phi_j}{\partial y}\eta + \frac{\partial \Phi_j}{\partial z}\zeta + \ldots = 0 \qquad (j = 1, \ldots \nu)$$

of

$$W_j \equiv \alpha_j' \xi + \beta_j' \eta + \gamma_j' \zeta + \ldots = \Sigma\, \alpha_j' \xi = 0. \quad (j = 1, \ldots \nu).$$

De normaalvergelijkingen krijgen nu de gedaante

$$[g_i a_i^2]\,\xi + [g_i a_i b_i]\,\eta + [g_i a_i c_i]\,\zeta + \ldots + [g_i a_i \overline{m_i}] + [q_j \alpha_j']' = 0,$$
$$[g_i b_i a_i]\,\xi + [g_i b_i^2]\,\eta + [g_i b_i c_i]\,\zeta + \ldots + [g_i b_i \overline{m_i}] + [q_j \beta_j']' = 0,$$
$$[g_i c_i a_i]\,\xi + [g_i c_i b_i]\,\eta + [g_i c_i^2]\,\zeta + \ldots + [g_i c_i \overline{m_i}] + [q_j \gamma_j']' = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

IV. Om de gewichten der richtingen $x, y, z, \ldots$ te vinden, beginnen we weer met den oorsprong door translatie te brengen van O' naar het punt P dat aan de normaalvergelijkingen en aan $W_j = 0$ voldoet.

Noemen we de potentiaal in P weer U_0, het potentiaalverschil met P $U - U_0 = U'$, de coördinaten t. o. van P $\xi', \eta', \zeta', \ldots$ en stellen we ten slotte

$$\alpha_i \xi' + \beta_i \eta' + \gamma_i \zeta' + \ldots = V_i' \quad , \quad \alpha_j' \xi' + \beta_j' \eta' + \gamma_j' \zeta' + \ldots = W_j'$$

dan komt er:

$$2U' = [p_i \overline{V}_i'^2] - 2[q_j W_j']'.$$

Deze vergelijking stelt de schaar niveauruimten Ω voor. $U' = 0$ levert de hyperellipsoide Ω_0, die aan Φ (of R) in P raakt.

We moeten nu die punten zoeken, waarin de kracht alleen ontbonden kan worden in een loodrecht op R gerichten (onwerkzamen) component en een component evenwijdig aan de x-as.

Voor zulk een punt geldt:

$$F_{\xi'} = -\frac{\partial U'}{\partial \xi'} = [r_j \alpha_j']' - g_\xi \xi',$$

$$F_{\eta'} = -\frac{\partial U'}{\partial \eta'} = [r_j \beta_j']' + 0,$$

$$F_{\zeta'} = -\frac{\partial U'}{\partial \zeta'} = [r_j \gamma_j']' + 0,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

of

$$[p_i V_i' \alpha_i] - [q_j \alpha_j']' = -[r_j \alpha_j']' + g_\xi \xi',$$
$$[p_i V_i' \beta_i] - [q_j \beta_j']' = -[r_j \beta_j']',$$
$$[p_i V_i' \gamma_i] - [q_j \beta_j']' = -[r_j \gamma_j']',$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

of, als we

$$r_j - q_j = s_j$$

stellen,

$[p_i \alpha_i \overline{V}_i'] + [s_j \alpha_j']' = g_\xi \xi'$, $[p_i \beta^i \overline{V}_i'] + [s_j \beta_j']' = 0$, $[p_i \gamma_i \overline{V}_i'] + [s_j \gamma_j']' = 0$, enz.

dus

$$[p_i \alpha_i^2]\xi' + [p_i \alpha_i \beta_i]\eta' + [p_i \alpha_i \gamma_i]\zeta' + \ldots + [s_j \alpha_j']' = g_\xi \xi',$$
$$[p_i \beta_i \alpha_i]\xi' + [p_i \beta_i^2]\eta' + [p_i \beta_i \gamma_i]\zeta' + \ldots + [s_j \beta_j']' = 0,$$
$$[p_i \gamma_i \alpha_i]\xi' + [p_i \gamma_i \beta_i]\eta' + [p_i \gamma_i^2]\zeta' + \ldots + [s_j \gamma_j']' = 0,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

of

$$[g_i a_i^2]\frac{1}{g_\xi} + [g_i a_i b_i]\frac{\eta'}{g_\xi \xi'} + [g_i a_i c_i]\frac{\zeta'}{g_\xi \xi'} + \ldots + \left[\frac{s_j}{g_\xi \xi'} \cdot \alpha_j'\right] - 1 = 0,$$

$$[g_i b_i a_i]\frac{1}{g_\xi} + [g_i b_i^2]\frac{\eta'}{g_\xi \xi'} + [g_i b_i c_i]\frac{\zeta'}{g_\xi \xi'} + \ldots + \left[\frac{s_j}{g_\xi \xi'} \cdot \beta_j'\right] + 0 = 0,$$

$$[g_i c_i a_i]\frac{1}{g_\xi} + [g_i c_i b_i]\frac{\eta'}{g_\xi \xi'} + [g_i c_i^2]\frac{\zeta'}{g_\xi \xi'} + \ldots + \left[\frac{s_j}{g_\xi \xi'} \cdot \gamma_j'\right] + 0 = 0,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots,$$

terwijl nog voldaan is aan

$$\alpha_j' \frac{1}{g_\xi} + \beta_j' \frac{\eta'}{g_\xi \xi'} + \gamma_j \frac{\zeta'}{g_\xi \xi'} + \ldots = 0 \qquad (j = 1 \ldots \nu).$$

Uit bovenstaande $N + \nu$ vergelijkingen met de N onbekenden $\frac{1}{g_\xi}, \frac{\eta'}{g_\xi \xi'}, \frac{\zeta'}{g_\xi \xi'}, \ldots$ en de ν onbekenden $\frac{s_j}{g_\xi \xi'}$ kan $\frac{1}{g_\xi}$ worden opgelost.

De oplossingsmethode van HANSEN wordt teruggevonden door in te voeren:

$$\frac{g_i \Sigma a_i \xi'}{g_\xi \xi'} = k_i \quad ; \quad \frac{s_j}{g_\xi \xi'} = k_j' ;$$

$$\frac{\xi'}{g_\xi \xi'} = \frac{1}{g_\xi} = A \quad , \quad \frac{\eta'}{g_\xi \xi'} = B \quad , \quad \frac{\zeta'}{g_\xi \xi'} = C, \ldots,$$

zoodat

$$\frac{k_i}{g_i} = \frac{\Sigma a_i \xi'}{g_\xi \xi'} = \Sigma a_i A. \qquad (i = 1, \ldots n)$$

De gewijzigde normaalvergelijkingen leveren dan

$$[g_i a_i^2]\, A + [g_i a_i b_i]\, B + [g_i a_i c_i]\, C + \ldots + [k_j' \alpha_j']' = 1,$$
$$[g_i b_i a_i]\, A + [g_i b_i^2]\, B + [g_i b_i c_i]\, C + \ldots + [k_j' \beta_j']' = 0,$$
$$[g_i c_i a_i]\, A + [g_i c_i b_i]\, B + [g_i c_i^2]\, C + \ldots + [k_j' \gamma_j']' = 0,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

of

$$[g_i a_i (\Sigma a_i A)] + [k_j' \alpha_j']' = 1, \quad [g_i b_i (\Sigma a_i A)] + [k_j' \beta_j']' = 0,$$
$$[g_i c_i (\Sigma a_i A)] + [k_j' \gamma_j']' = 0, \text{ enz.}$$

of

$$[k_i a_i] + [k_j' \alpha_j']' = 1, \quad [k_i b_i] + [k_j' \beta_j']' = 0, \quad [k_i c_i] + [k_j' \gamma_j']' = 0, \text{ enz.},$$

terwijl de voorwaarde-vergelijkingen komen in den vorm

$$\Sigma\, \alpha_j' A = 0 \qquad (j = 1, \ldots \nu).$$

Uit het stel vergelijkingen

$$\Sigma a_i A = \frac{k_i}{g_i} \qquad (i = 1, \ldots n)$$

$$\Sigma \alpha_j' A = 0 \qquad (j = 1, \ldots \nu)$$

$[k_i a_i] + [k_j' \alpha_j']' = 1$, $[k_i b_i] + [k_j' \beta_j']' = 0$, $[k_i c_i] + [k_j' \gamma_j']' = 0$, enz. ($N$ stuks)

kunnen dan de N onbekenden $A, B, C, \ldots$, de n onbekenden k_i en de ν onbekenden k_j' opgelost worden.

Het gewicht van x is dan bepaald door

$$g_x = g_\xi = \frac{1}{A}.$$

Men kan het ook vinden door de volgende berekening:

$$\left[\frac{k_i^2}{g_i}\right] = [\Sigma k_i a_i A] = \Sigma A\, [k_i a_i] = A\, [k_i a_i] + B\, [k_i b_i] + C\, [k_i c_i] + \ldots$$
$$= A - A\, [k_j' \alpha_j']' - B\, [k_j' \beta_j']' - C\, [k_j' \gamma_j']' - \ldots$$
$$= A - [k_j' \Sigma \alpha_j' A]' = A = \frac{1}{g_\xi}.$$

zoodat g_x ook te vinden is uit

$$g_x = \frac{1}{\left[\frac{k_i^2}{g_i}\right]}.$$

Vatten we de grootheid U thans weer op als $(N+1)^e$ coördinaat loodrecht op de N-dimensionale ruimte $(x, y, z, \ldots)$, dan stelt

$$[p_i \overline{V}_i'^2] - 2\,[q_j W_j']' = 2\,U'$$

de kwadratische ruimte Ψ voor. De oorsprong der coördinaten($\xi', \eta', \zeta', .. U'$) ligt nu in het punt S, welks projectie P op $U' = -U_0$ ($U = 0$) het gevraagde punt is. Dit punt S is nu *niet* de top van Ψ.

De lineaire voorwaardenruimte R van $N - \nu$ afmetingen wordt nu met het punt $U' = \infty$ verbonden door een $(N - \nu + 1)$-dimensionale ruimte R_1, die door S gaat en de kwadratische ruimte Ψ snijdt volgens een kwadratische ruimte Ψ_1, die van hetzelfde karakter is als Ψ, in zooverre als ze ook haar middelpunt in $U' = \infty$ heeft, maar minder afmetingen heeft, n.l. $N + (N - \nu + 1) - (N + 1) = N - \nu$. Deze kwadratische ruimte Ψ_1 heeft wèl haar top in S.

We hebben nu de punten Q op Ψ_1 te bepalen welker normalenruimten (van $(N+1) - (N - \nu) = \nu + 1$ afmetingen) evenwijdig zijn aan de x-as. In zulk een punt Q wordt Ψ_1 ook omhuld door een parabolische cylinderruimte, waarvan de beschrijvende ruimten evenwijdig zijn aan de x-as, en die dus een vergelijking heeft van den vorm

$$g_x\, \xi'^2 = 2\, U'.$$

Haar parameter is dan $\frac{1}{g_x}$.

M. a. w. $\frac{1}{g_x}$ is de parameter van de parabolische cylinderruimte, waarvan de beschrijvende ruimten evenwijdig zijn aan de x-as en die de kwadratische ruimte Ψ_1 omhult.

V. We eindigen dit opstel met een korte samenvatting der resultaten voor 't geval er *twee* onbekenden x en y zijn.

De waarnemingsvergelijkingen worden afgebeeld door de rechten

$$V_i \equiv \alpha_i x + \beta_i y + \mu_i = 0 \quad (\text{gewicht } p_i) \quad (i = 1, \ldots n).$$

Het punt $P(x, y)$ is onderworpen aan de kracht

$$\mathfrak{F} = [\mathfrak{F}_i] = -[p_i \mathfrak{v}_i]$$

waarin $\mathfrak{v}_i$ in richting en grootte den afstand voorstelt van de rechte lijn $V_i = 0$ tot het punt P.

Het punt P blijft in rust, wanneer zijn coördinaten voldoen aan

$$[p_i \alpha_i^2]\, x + [p_i \alpha_i \beta_i] + [p_i \alpha_i \mu_i] = 0,$$
$$[p_i \beta_i \alpha_i]\, x + [p_i \beta_i^2] + [p_i \beta_i \mu_i] = 0.$$

Duiden we de potentiaal U hier aan door z, dan geldt:

$$[p_i(\alpha_i x + \beta_i y + \mu_i)^2] = 2z.$$

Deze vergelijking stelt voor een *elliptische paraboloïde* Ψ, die te beschouwen is als som-oppervlak van de parabolische cylinders

$$p_i(\alpha_i x + \beta_i y + \mu_i)^2 = 2z_i,$$

die resp. langs de beschrijvende lijn $\alpha_i x + \beta_i y + \mu_i = 0$, $z = 0$ het vlak $z = 0$ tot topraakvlak hebben en verkregen worden door de parabool

$$v_i^2 = \frac{2}{p_i} z_i,$$

gelegen in het normaalvlak van $V_i \equiv \alpha_i x + \beta_i y + \mu_i = 0$, loodrecht op $V_i = 0$ te verschuiven. De parameter van deze parabool is $\frac{1}{p_i}$.

De top T van de elliptische paraboloide Ψ ($[p_i V_i^2] = 2z$) heeft tot projectie op $z = 0$ het punt P, dat aan de normaalvergelijkingen voldoet.

Door den raakcylinder te construeeren, welks top in 't oneindige op de x-as ligt, krijgen we een parabolischen cylinder, waarvan de parameter (d. i. de parameter van de loodrechte doorsnede) gelijk is aan de omgekeerde waarde van 't gewicht g_x der onbekende x.

Daar er slechts twee onbekenden zijn, kan slechts één voorwaarde-vergelijking toegevoegd worden, $\Phi(x, y) = 0$, die de kromme voorstelt, waarop het punt P genoodzaakt is te blijven.

We hebben nu die ellips van de homothetische schaar $[p_i V_i^2] =$ const. te zoeken, die de kromme Φ aanraakt. Het raakpunt is dan het gezochte punt P.

We kiezen nu op Φ dicht bij de vermoedelijke ligging van 't punt P den nieuwen oorsprong O'. Daardoor behoeven we slechts met lineaire functies der coördinaten te werken. We vervangen dus eigenlijk Φ door de raaklijn R in P.

De elliptische paraboloïde Ψ wordt door de vertikaal van P gesneden in het punt S. Het vertikale vlak R_1, dat $z = 0$ volgens R snijdt, doordringt de paraboloïde Ψ volgens de parabool Ψ_1, waarvan S de top is.

We construeeren nu den cylinder, die het punt in 't oneindige op de x-as tot top en de parabool Ψ_1 tot richtlijn heeft (eigenlijk: de parabool Ψ_1 omhult). De parameter (van de loodrechte doorsnede) van dezen cylinder is dan de omgekeerde waarde van het gewicht g_x der onbekende x.

De niveaulijnen in $z = 0$ zijn de homothetische ellipsen $[p_i V_i^2] =$ const. Zulk een ellips is de meetkundige plaats der punten die gelijke ε hebben.

Is de voorwaardevergelijking: $x =$ const., dan is de parabool Ψ_1 evenwijdig met het vlak $x = 0$. De raakcylinder is nu oneindig smal; zijn parameter is 0, het gewicht van x is oneindig.

Scheikunde. — De Heer v. d. Waals biedt namens de Heeren A. Smits en S. Postma een mededeeling aan, getiteld: *„Het stelsel Ammoniak-water"*.

(Mede aangeboden door den Heer Holleman).

Na de voorloopige mededeeling [1]) over dit onderwerp is het onder-

Samenstelling mengsel	Begin-stolpunt	Eind-stolpunt
100 mol. % NH_3	— 77.6°	
94.7	— 80.9	
90.4	— 83.7	
86.5	— 87.2	
81.55	— 92.4	
	— 92.6	— 92.5°
78.45	— 88.7	— 92.5
73.5	— 82.2	— 92.6
71.1	— 80.3	
69.9	— 79.7	
66.7	— 78.8	
65.8	— 78.9	
64.6	— 79.2	
62.0	— 81.0	
61.3	— 81.7	— 86.0
60.7	— 82.3	— 86.0
60.3	— 82.9	— 86.0
59.0	— 85.2	— 85.8
57.0	— 84.1	— 85.8
53.0	— 80.2	
50.2	— 79.1	
50.1	— 79.0	
49.3	— 79.0	
43.9	— 83.0	
42.2	— 86.0	

[1]) Verslagen Kon. Akad. v. Wet., Juni 1909.

zoek van het stelsel NH_3-H_2O in verschillende richtingen voortgezet en thans beeindigd..

Het voortgezet onderzoek was in de eerste plaats gericht op de *nauwkeurige* bepaling van de smeltlijnen, overeenkomstig den druk van één atmosfeer. Deze bepalingen, die thans met behulp van een geijkten weerstandsthermometer, [1]) zooals op dit laboratorium gebruikelijk, [2]) werden uitgevoerd, gaven het volgende resultaat.

(Methode van onderzoek: een weinig onderkoelen en daarop enten).

Samenstelling mengsel	Begin-stolpunt	Eind-stolpunt
40.6	— 88.2	
39.8	— 90.7	
39.1	— 91.7	
35.75	— 97.1	
34.5		— 100.3
34.0	— 96.7	
32.6	— 89.2	
29.7	— 74.2	
28.7	— 68.8	
27.6	— 63.7	
26.55	— 59.4	
23.0	— 43.5	
20.2	— 34.9	
17.9	— 28.6	
4.46	— 4.8	
0.0	0.0	

Dit resultaat is in Fig. 1 weergegeven.

Uit deze *T*-*X* fig. volgt:

voor het stolpunt van de verbinding 2 $NH_3.H_2O$ — 78°.8

„ „ „ „ „ „ $NH_3.H_2O$ — 79°.0.

1) IJkpunten waren smeltend ijs 0°, smeltend kwik — 38.85°. Kookp. vast CO_2 + alcohol — 78.34° + 0.20 (B—76). Kookp. van zuurstof — 182.8° + 0.36 (B—76).

2) Zie DE LEEUW. Z.f. phys. Chem. **77**, 303 (1911).

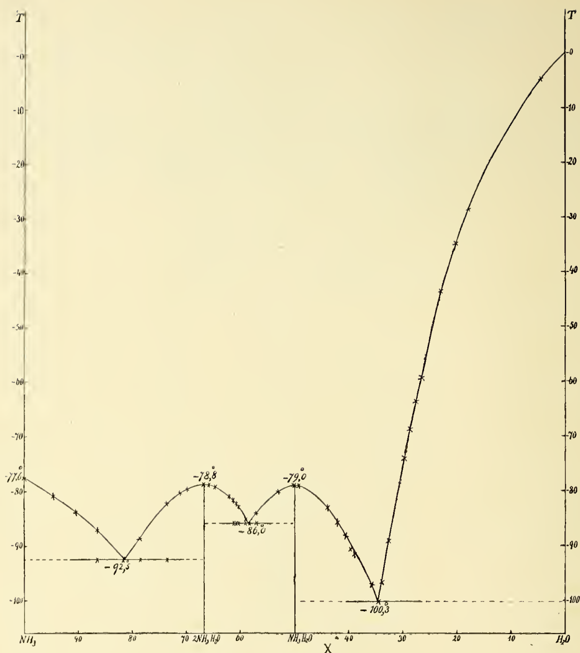


Fig. 1.

Verder blijkt het eutecticum van $NH_3 + 2\,NH_3.H_2O + L$ te liggen bij 81.4 % NH_3 en — 92.5°.

" " " " van $2\,NH_3.H_2O + NH_3.H_2O + L$ te liggen bij 58.5 % NH_3 en — 86.0°.

" " " " van $NH_3.H_2O + H_2O + L$ te liggen bij 34.7 NH_3 en — 100.3°.

Groot bezwaar werd ondervonden bij de mengsels met minder dan 50 % NH_3, tengevolge van de groote viscositeit dezer mengsels bij lage temperatuur.

Kort na onze zooeven genoemde voorloopige mededeeling verscheen in Journ. Am. Chem. Soc. **31** 866 (Aug. 1909) een verhandeling van RUPERT [1]) over hetzelfde onderwerp.

RUPERT bepaalt als stolpunt het punt, waarbij kristalletjes in de

[1]) Nadere mededeeling Journ. Am. Chem. Soc. **32**. 748 (1910).

vloeistof gebracht niet meer aangroeien of verdwijnen. De temperatuur meet hij met een gecontroleerden toluolthermometer, tot 0.5° nauwkeurig. Beneden — 100° gebruikt hij een termoelement, geijkt door vergelijking met den toluolthermometer en met het kookpunt van vloeibare lucht. Hij acht zelf de bepalingen met dit thermoelement onvoldoende, hetgeen klopt met onze resultaten, daar zich uit het onderzoek van RUPERT voor de temperatuur van het eutecticum $NH_3.H_2O + H_2O + L$ door extrapolatie ongeveer — 125° laat afleiden, terwijl volgens Fig. 1 dit punt zeker 24° hooger ligt.

Afgezien van het concentratiegebied 30—40 °/₀ NH_3 is de overeenstemming tusschen de resultaten van RUPERT en van ons vrij bevredigend. Vergelijken wij hier de voornaamste punten, dan krijgen wij het volgende:

Waarnemer	NH_3	$2NH_3.H_2O$	$NH_3.H_2O$
RUPERT.	— 78.°0	— 79.°0	— 79.°3
S. P.	— 77.°6	— 78.°8	— 79.°0

Waarnemer	Eutecticum	Samenstelling	Temperatuur
RUPERT.	$NH_3 + 2NH_3.H_2O + L$	81.2 mol. °/₀ NH_3	— 94.°0
S. P.	„ „ „	81.5 „ „	— 92.5°
RUPERT.	$2NH_3 . H_2O + NH_3 . H_2O + L$	57.9 „ „	— 87.0
S. P.	„ „ „	58.5 „ „	— 85.9°
	$NH_3 . H_2O + H_2O + L$	door RUPERT niet bepaald	
„	„ „ „	34.7 mol. °/₀ NH_3	— 100.3°

Uit de bepaling der smeltfiguur blijkt ten duidelijkste, dat de twee chemische verbindingen, de eene met 2 mol. NH_3 op 1 mol. H_2O, en de andere met 1 mol. NH_3 op 1 mol. H_2O in vloeibaren toestand bij de stoltemperatuur reeds aanmerkelijk gedissocieerd zijn.

Kooklijnen.

Nadat op de hier besproken wijze zekerheid was verkregen omtrent het bestaan van twee vaste verbindingen tusschen NH_3 en H_2O was het van belang na te gaan of het bestaan van deze verbindingen in de vloeistofphase ook uit de kooklijnen, bij verschillende drukkingen waargenomen, zou volgen. Deze bepalingen, die verricht werden met een toestel, zooals door Dr. DE LEEUW [1]) werd gebruikt, gaven het

[1]) Z.f. phys. Chem. **77**, 284 (1911).

resultaat, dat er niets valt op te merken, wat zou kunnen wijzen op het bestaan van verbindingen in de vloeistof. Hieruit volgde dus, dat bij de waargenomen kooktemperatuur de dissociatie reeds te sterk was en dat het onderzoek dus bij nog lagere drukkingen zou moeten worden voortgezet.

Daar de dynamische methode bij zeer lagen druk allerlei bezwaren oplevert, was het wenschelijk bij de voortzetting van dit onderzoek niet de dynamische maar de statische methode toe te passen, en van verschillende mengsels van bepaalde samenstelling de dampspanningslijn te bepalen, waaruit dan de kooklijnen en *p*-*x*-lijnen zouden kunnen worden afgeleid. Dit onderzoek, waarbij ook de vroegere dynamisch onderzochte mengsels werden gecontroleerd, gaf het volgende resultaat.

Onderzocht werden de mengsels.

88,0	mol.	$^0/_0$	NH_3	54,7	mol.	$^0/_0$	NH_3
84,1	,,	,,	,,	51,5	,,	,,	,,
77,8	,,	,,	,,	39,7	,,	,,	,,
74,6	,,	,,	,,	35,9	,,	,,	,,
69,5	,,	,,	,,	32,7	,,	,,	,,
66,3	,,	,,	,,	25,6	,,	,,	,,
62,7	,,	,,	,,				

waarvan de uitkomsten zijn weergegeven in de fig. 2.

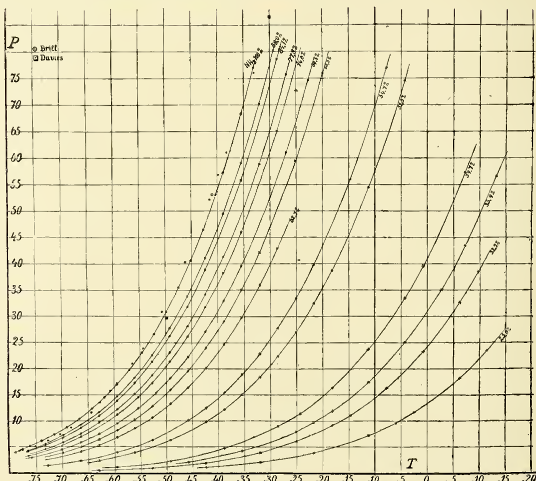


Fig. 2.

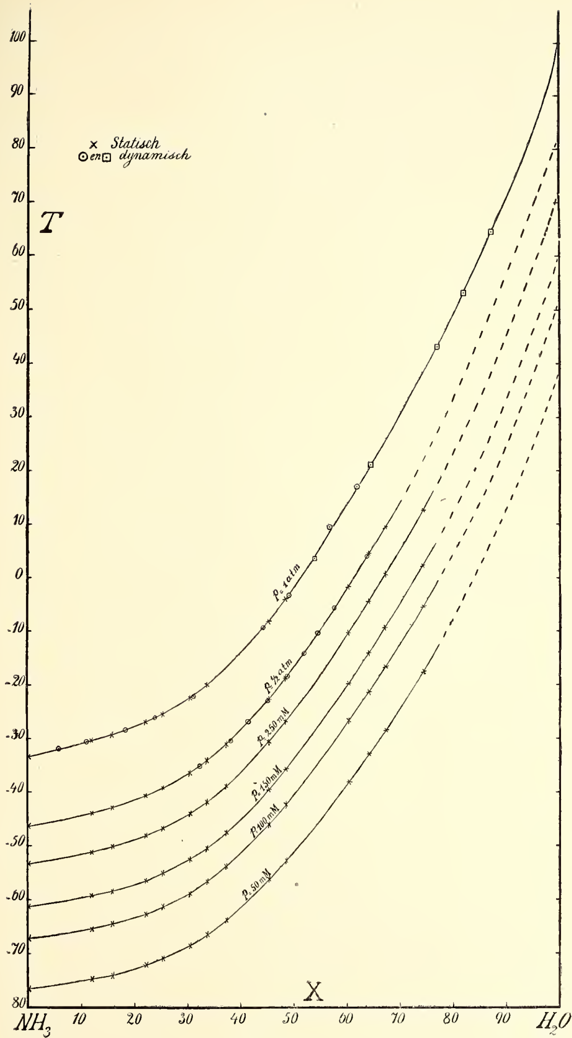

× Statisch
⊙ en ⊡ dynamisch
T
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
P = 1 atm
P = ½ atm
P = 250 mM
P = 150 mM
P = 100 mM
P = 50 mM
X
NH_3
10
20
30
40
50
60
70
80
90
H_2O

Fig 3.

TABEL I.

T-X- of kooklijnen voor verschillende drukkingen.

mol. % NH_3	$p = 50$ mM.	$p = 100$ mM.	$p = 150$ mM.	$p = 250$ mM.	$p = 380$ mM.	$p = 760$ mM.
100	— 76°.6	— 67°.2	— 61.4	— 53.3^{5}	— 46.3	— 33.4
88.0	— 74.6	— 65.3	— 59.1^{5}	— 51.1	— 43.8	— 30.4
84.1	— 74.1	— 64.3^{5}	— 58.3	— 50.1	— 42.8	— 29.3
77.8	— 72.0	— 62.5	— 56.3	— 47.9	— 40.5	— 26.8
74.6	— 70.8^{5}	— 61.1	— 54.9	— 46.6	— 39.1	— 25.4
69.5	— 68.6	— 58.7	— 52.4	— 43.8	— 36.3	— 22.3
66.3	— 66.4	— 56.4	— 50.2	— 41.7	— 34.0	— 19.9
62.7	— 63.6	— 53.6	— 47.2^{5}	— 38.6	— 30.9	— 8.1
54.7	— 55.9^{5}	— 45.9^{5}	— 39.3	— 30.5	— 22.6	— 3.9
51.5	— 52.5	— 42.1	— 35.6	— 26.6	— 18.6	—
39.7	— 38.0	— 26.7	— 19.6^{5}	— 10.2	— 1.6	—
35.9	— 32.7	— 21.3	— 14.0	— 4.4	+ 4.4	—
32.7	— 28.3^{5}	— 16.6	— 9.2^{5}	+ 0.6^{5}	+ 9.4	—
25.6	— 17.2^{5}	— 5.3	+ 2.4	+ 12.7^{5}	—	—

TABEL II.

p-X-lijnen voor verschillende temperaturen.

	$t = -70°$	$t = -65°$	$t = -55°$	$t = -45°$	$t = -35°$	$t = -30°$	$t = -25°$
mol. % NH_3	p in cM.Hg.	p	p	p	p	p	p
100	8.2^{5}	11.7^{5}	22.6	40.9^{5}	69.9^{5}	—	—
88.0	7.2	10.2	19.6	35.5	60.6	77.4	—
84.1	6.7	9.6	18.5	33.4	57.3	73.6	—
77.8	5.8	8.4	16.2	29.5	50.5	65.0	—
74.6	5.3	7.7	14.9	27.4	47.2	61.0	77.4
69.5	4.5^{5}	6.5	12.7	23.3	40.7	52.5	66.8
66.3	3.8	5.5	11.0	20.5	36.0	46.9	59.7
62.7	3.1	4.5^{5}	9.2	17.2^{5}	30.5^{5}	39.9	—
54.7	1.7	2.5	5.4	10.6	19.4	25.7	33.5^{5}
51.5	± 1.3	1.9^{5}	4.2	8.3	15.5	20.7	27.1^{5}
39.7	—	0.8^{5}	1.4	3.0^{5}	6.1	8.3	11.0
35.9	—	—	± 1.1	2.1^{5}	4.3^{5}	5.9	7.9^{5}
32.7	—	0.4	0.8	1.6	3.1^{5}	4.5	6.1^{5}
25.6	—	—	—	0.9	1.6^{5}	2.3	3.1

Deze dampspanningslijnen veroorloven ons voor een bepaalden druk de bijbehoorende kooktemp. af te lezen (zie tabel I), dus de kooklijnen aan te geven en wel met een nauwkeurigheid tot in tienden van graden en evenzoo kan men voor een bepaalde temperatuur de damspanning van verschilllende mengsels aangeven (zie tabel II), dus de $(px)_T$-lijnen vinden met een nauwkeurigheid van ± 0.5 m.m. Hg.

Fig. 3 bevat de kooklijnen, waaruit blijkt, dat zelfs die overeenkomstig een druk van 50 m.m. Hg. niets omtrent het bestaan van verbindingen in de vloeistofphase verraadt; van een insnoering op de plaats van de verbindingen, zooals door Dr. ATEN [1]) bij zijn onderzoek van het stelsel *zwavel-chloor* en door Dr. DE LEEUW [2]) bij

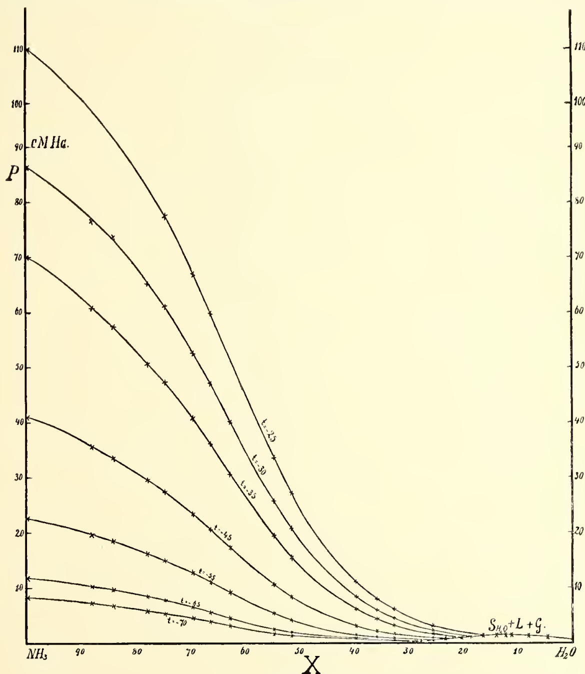


Fig. 4.

het stelsel aldehyd-alcohol is gevonden, is hier niets te bespeuren.

[1]) Z. f. phys. Chem. **54**, 55, (1906).
[2]) l. c.

Nog interessanter is de beschouwing van de vloeistoflijnen der $(px)_T$-doorsneden, die in Fig. 4 voor de temperaturen —25°, —30°, —35°, —45°, —55°, —65° en —70° zijn weergegeven. [1])

Wij zien hier, dat deze vloeistoflijnen bij alle hier genoemde temperaturen het type vertoonen van negatieve vloeistoflijnen [2]), zooals door KOHNSTAMM en van DALFSEN [3]) bij het stelsel aether-chloroform en door GERLACH [4]) bij water en glycerine is aangetroffen, terwijl, zooals BAKHUIS ROOZEBOOM opmerkte, een dergelijke lijn zich ook laat afleiden uit het onderzoek door SCHREINEMAKERS [5]) verricht van het stelsel aceton-phenol.

Ook vloeistoflijnen van de $(px)_T$-doorsneden geven dus niet de minste aanduiding van het bestaan van verbindingen in de vloeistofphase, en hoogst merkwaardig is het, dat dit zelfs geldt, voor de vloeistoflijnen overeenkomstig een temperatuur van —70°, dus slechts 9° boven de temperatuur, waar zich uit de vloeistof de verbindingen afscheiden, wel een bewijs dus dat de gevonden verbindingen in de vloeistof een dissociatie ondergaan, véél grooter dan men zou hebben verwacht.

Om het onderzoek af te ronden werden nog de meest belangrijke lijnen van den PT-projectie der ruimtefiguur bepaald, waarvan het resultaat in fig. 5 is weergegeven, en waarin de driephasenlijnen der beide verbindingen duidelijk voor den dag komen. Het verschil in tripelpuntsdruk der twee verbindingen bedraagt ± 17 m.m. Hg.

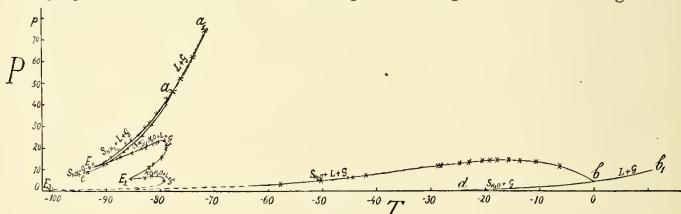


Fig. 5.

Tenslotte is ook nog de plooipuntskromme voor een deel bepaald, ook deze lijn schijnt, zooals te verwachten was, niets bijzonders op te leveren.

Amsterdam, 26 Mei 1914.

Anorg. Chem. laboratorium der Universiteit.

[1]) De dampphasen der mengsels behoefden niet onderzocht te worden, daar uit een voorloopig onderzoek bleek dat, zooals te verwachten was, deze bij de onderzochte temperaturen bijna geheel uit NH_3 bestonden.

[2]) BAKHUIS ROOZEBOOM. Die Heter. Gleichgew. II 40 (1904).

[3]) Kon. Akad. v. Wet. 1901, 156.

[4]) Z. f. anal. Chem. **24**, 106 (1885).

[5]) Z. f. phys. Chem. **39**, 500 (1902).

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van de Heeren F. M. JAEGER en ANT. ŠIMEK: *Studiën op het gebied der Silikaatchemie. II. Over de Lithium-Aluminium-Silikaten, welke in samenstelling met de mineralen Eukryptiet en Spodumen overeenkomen.*

(Mede aangeboden door den Heer A. P. N. FRANCHIMONT).

§ **1**. In verband met de studie van het driekomponentenstelsel, uit lithiumoxyde, aluminiumoxyde en kiezelzuur opgebouwd, was het noodig om de verbindingen, wier chemische samenstelling met die der natuurlijke mineralen *eukryptiet* en *spodumen* overeenkomen, in zuiveren toestand te verkrijgen, en hunne eigenschappen te onderzoeken. Over de ternaire verbinding, welke met het derde, in de natuur voorkomende lithiumaluminiumsilikaat, den *petaliet*, in samenstelling zou overeenkomen, kan om bepaalde redenen eerst later mededeeling geschieden, wanneer de experimenteele studie van het ternaire systeem zelf wat verder gevorderd zal zijn.

De *eukryptiet*: $LiAlSiO_4$, behoort tot de reeks van de silikaten: *nephelien*, *kaliophiliet*, enz. In de natuur komt de genoemde verbinding in den vorm van mikroskopische, hexagonale kristallen o.a. voor in den albiet van BRANCHEVILLE (Conn.); zoowel de albiet als de eukryptiet zijn hier beide door verweering van den spodumen ontstaan.

De *spodumen*: $LiAlSi_2O_6$, is een monokliene lithiumpyroxeen. Het mineraal wordt op vele plaatsen gevonden, hetzij in den vorm van kleurlooze of zwak getinte, glasheldere prismatische kristallen, of als dichte, kryptokristallijne aggregaten. De doorschijnende, kleurlooze of gekleurde varieteiten, welke sterk dichroïtisch zijn, worden als een zeer gewilde edelsteen gebruikt, en dragen den naam van *triphaan*, *kunziet*, *hiddeniet*, enz. Hunne eigenschappen worden te gelegener plaatse vermeld.

§ **2**. De synthese dezer verbindingen biedt groote moeilijkheden, wegens de vluchtigheid van het Li_2O bij hoogere temperaturen, waardoor zich de samenstelling van 't mengsel tijdens het samensmelten wijzigt, en alle drie de bestanddeelen derhalve later weer door analyse bepaald moeten worden, om tot verbetering te kunnen overgaan. Wegens het kleine molekuulgewicht van 't Li_2O is een relatief klein procentisch verlies van het oxyde, reeds van zéer grooten invloed op het smeltpunt en de overige eigenschappen der verbinding. Ook de analyse leverde tal van bezwaren, daar ondanks alle voor-

zorgen, licht wat Al_2O_3 bij het SiO_2, en SiO_2 bij het Al_2O_3 wordt meegewogen, en derhalve later weer contrôle daarop noodig wordt. Aangezien het Li_2O naast de kolossale overmaat Na_2O in de vloeistof, bijna niet quantitatief is te bepalen, moet het als 't verschilgetal met 100 °/₀ bepaald worden, en hoopen zich daarin dus alle analysefouten op. Het kost dan tenslotte veel tijd en arbeid, om een produkt te verkrijgen, dat zóo nabij de theoretische samenstelling komt, dat geene merkbare verschillen in de eigenschappen der verschillende praeparaten meer te bespeuren zijn.

§ 3. *Synthese en eigenschappen van den Pseudo-Eukryptiet-(β-vorm.)* Als uitgangsmateriaal werden bij deze en de volgende synthesen dezelfde stoffen aangewend, welker zuiverheid vroeger onderzocht en vermeld is [1]); het aluminium-oxyde was eveneens van BAKER en ADAMSON afkomstig. Het werd eerst eenige uren in een platinaschaal op de blaasvlam gegloeid, totdat alle waterdamp en de nitreuze gassen, welke het praeparaat nog bleek te bevatten, waren uitgedreven, en het gewicht verder konstant bleef. De analyse leverde als uitkomst, dat een zoo goed als 100 °/₀ Al_2O_3 aanwezig was; zelfs geen aantoonbare hoeveelheid ijzer kon gevonden worden.

Om een beeld te geven van de wijziging in samenstelling der massa tijdens het samensmelten, mogen de volgende getallen dienen. Een mengsel van 6,23 gram Li_2CO_3, 8,61 gram Al_2O_3 en 10,16 gram SiO_2 werd in eene bedekte platina-kroes in een FLETCHER-oven bij 1500° C. gesmolten, dan na bekoeling fijngewreven, gezeefd, weder gesmolten, en deze bewerking driemaal herhaald. In plaats van de verwachte samenstelling *I*, bleek de massa de samenstelling *II* te bezitten:

	I.	*II.*
SiO_2	47,7 °/₀	48,6 °/₀
Al_2O_3	40,4 °/₀	40,9 °/₀
Li_2O	11,9 °/₀	10,5 °/₀

Er is dus 1,5 °/₀ Li_2O te weinig; daarom werden 0,055 gram Al_2O_3 en 0,718 gram Li_2CO_3 aan 18,92 gram der massa toegevoegd, en deze massa viermaal in een kleinen elektrischen oven bij 900° tot 1000° C. gesinterd. Na elke sintering, welke in platinakroezen plaats had, werd de massa weer fijngewreven, gezeefd, enz.; vervolgens werd de stof éenmaal in een weerstands-oven bij 1450° C. gesmolten. Na afkoeling werd de massa fijngewreven en geanalyseerd. Gevonden werd;

[1]) F. M. JAEGER en H. S. VAN KLOOSTER, deze Verslagen, **22**, 900. Febr. (1914).

		Berekend:
SiO_2	47,9 %	47,7 %
Al_2O_3	40,1 %	40,4 %
Li_2O	12,0 %	11,9 %

De afwijking van de juiste samenstelling was gering, zoodat deze stof voor de studie van de eigenschappen van den eukryptiet gebezigd kon worden.

§ **4.** 't Smeltpunt van dit preparaat werd meermalen met behulp van een geijkt thermoëlement (N°. *III*) bepaald; als gemiddelde werd de E. M. K. bij 't smeltpunt op 14200 M. V. ± 2 M. V. gevonden. De correctie van dit element ten opzichte van het standaard-element, hetwelk met den stikstofgasthermometer te *Washington* direkt vergeleken was, bedroeg — 12 M. V. Het smeltpunt van de zuivere verbinding $LiAlSiO_4$ is dus: **1388°** C. (G. Th. W.).

De smeltwarmte is slechts gering; dientengevolge vindt men bij afkoeling der smeltmassa eerst eene onderkoeling tot ca. 12840 M. V., en daarna treedt eene stolling in, waarbij de temperatuur slechts tot 1306° C. oploopt. Het stolpunt ligt dan ook 80°—90° beneden de ware evenwichtstemperatuur: vast ⇄ vloeibaar, ofschoon de kristallisatie-snelheid hier nog geenszins gering behoeft te heeten. Hieruit verklaart zich ook 't verschil in de opgaven van verschillende auteurs: 1330° C. (Dittler en Balló), 1307° C. (Ginsberg), enz. Ook hier blijkt de methode der afkoelingslijnen *geene* bruikbare gegevens te kunnen verstrekken.

Merkwaardig is de betrekkelijk groote volume-*vermeerdering* der smelt bij het kristalliseeren, welke terstond bemerkbaar wordt door de vormverandering van de platina-kroezen (fig. 1). Dat dit verschijnsel hier inderdaad 't gevolg is van een gedrag, analoog aan dat van het ijs, en niet op de bij den spodumen (zie aldaar) vermelde wijze verklaard moet worden, wordt bewezen door de bepalingen van het specifiek gewicht der *kristal*-massa en van het door plotseling afkoelen der smelt verkregen, fraai kleurlooze *glas*; de uitzetting zou volgens de gevonden getallen cirka 3 % van het oorspronkelijke volume moeten bedragen.

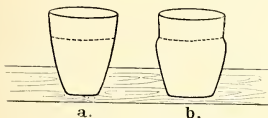


Fig. 1.

Volumevergrooting bij stolling van gesmolten *Eukryptiet*.

§ **5**. Het na smelting bij langzame afkoeling verkregen, gekristalliseerde produkt is ondoorzichtig en grijswit. Het mikroskopisch onderzoek leert, dat de stof uit een kryptokristallijn aggregaat van

zelfs bij 800-malige vergrooting nauwelijks zichtbare, onregelmatig begrensde, korrelachtige kristalletjes bestaat, welke slechts eene uiterst zwakke dubbelbreking bezitten. Grootere stukken schijnen tusschen gekruiste nicols veelal als uit tallooze lichtende punten opgebouwd; zulke aggregaten vertoonen steeds undulatorische uitdooving.

In geen enkel geval werden kristallen met determineerbare begrenzing verkregen. Als *gemiddelde* brekings-index werd gevonden: $n_D = 1,531 \pm 0,002$. Het specifiek gewicht werd bij 13°,6 C. en bij 25°,1 C. bepaald langs pyknometrischen weg, met orthochloortoluol ($d_{4^0}^{25^0} = 1,0825$) als pyknometervloeistof. De verkregen waarden zijn: $d_{4^0}^{13^0,6} = 2,365$ en $d_{4^0}^{25^0} = 2.362$.

Aangezien uit de waarden voor het lichtbrekend vermogen en voor het specifiek gewicht duidelijk blijkt, dat de in de natuur voorkomende *eukryptiet* eene andere modifikatie van het $Li\,Al\,Si\,O_4$ voorstelt, zullen wij het kunstmatige silikaat als *pseudo-*, of *β-eukryptiet* onderscheiden [1]) van den natuurlijken of *α-eukryptiet.*

§ **6.** Het door plotseling afkoelen der gesmolten massa, in kwikzilver of water, verkregen *glas* is kleurloos, volkomen doorzichtig en buitengewoon hard. Het laat zich gemakkelijker uit de platina-kroezen verwijderen, dan de massa, nadat ze gekristalliseerd is, wat met de volume-verandering bij 't kristalliseeren (zie boven) samenhangt.

De brekingsindex bleek voor *Na*-licht cirka 1,541 te zijn; van meerdere glassoorten, wier samenstelling rondom die welke aan de formule $Li\,Al\,Si\,O_4$ beantwoordt, heengelegen was, hebben wij de brekingsindices bepaald, alsmede de dispersie, om eenige kennis te verkrijgen omtrent den invloed, welke elk der komponenten op 't optisch gedrag dier glazen heeft. De glazen werden voor dit doel tot platte cylindertjes geslepen, aan alle zijden gepolijst, en met den *Abbe*'schen kristalrefraktometer onderzocht.

Voor 't *zuivere pseudo-eukryptietglas,* met de samenstelling $Li\,Al\,Si\,O_4$ werd gevonden:

	Golflengte in Å. E.	*Grenshoek*:	*Brekingsindex*:	Δ:
Li	6708	62°11′	1.5450	
				0,0040
Na	5893	61°54′	1,5410	
				0,0056
Tl	5350	60°31′	1,5354	

[1]) Ginsberg (Zeits. f. anorg. Chem. **73**. 291 (1911)) beschrijft zijn preparaat als: bijna volkomen isotroop, éénassig in konvergent licht, met eene dubbelbreking, kleiner dan die van nephalien. Weyberg zou door inwerking van Li_2SO_4 op kaolien in oplossing, een „eukryptiet" verkregen hebben, die rhombisch was. Zie omtrent zulke proefnemingen ook: Thugutt, Zeits. f. anorg. Chem. **2**. 116. (1892).

Voor een glas, hetwelk: 47,5% SiO_2; 40,0% Al_2O_3 en 12,5% Li_2O bevatte, werden de onder *II* genoemde waarden gevonden. Voor een glas met 42,5% SiO_2; 38,6% Al_2O_3 en 18,9% Li_2O, de sub. *III*, en voor een glas met 48,4% SiO_2; 39,3 Al_2O_3 en 12,3% Li_2O de sub *IV* vermelde getallen:

II.

	Golflengte in Å. E.:	*Grenshoek:*	*Brekingsindex:*	△:
Li	6708	62°26′	1,5484	
				0,0047
Na	5893	62°5½′	1,5437	
				0,0044
Tl	5350	61°47′	1,5393	

III.

	Golflengte in Å. E.:	*Grenshoek:*	*Brekingsindex:*	△:
Li	6708	63°36′	1,5647	
				0,0048
Na	5893	63°15′	1,5599	
				0,0039
Tl	5350	62°58′	1,5560	

IV.

	Golflengte in Å. E.:	*Grenshoek:*	*Brekingsindex:*	△:
Li	6708	61°50′	1,5400	
				0,0046
Na	5893	61°31′	1,5354	
				0,0053
Tl	5350	61°9′	1,5301	

Een regelmatig verband tusschen chemische samenstelling en optische eigenschappen is moeilijk te bespeuren; in 't algemeen schijnt vermeerdering van het gehalte aan Li_2O wel eene vergrooting van 't lichtbrekend vermogen mee te brengen (uitgez. bij *IV*), en eene vermeerdering van 't SiO_2 juist den brekingsindex te verkleinen, waardoor dan beide faktoren te zamen de uitzonderingen bij *IV* zouden kunnen verklaren. Een en ander staat wel in verband met den hoogen brekings-index van het Li_2O eenerzijds, en den lagen index van tridymiet of cristobaliet anderzijds.

Het pseudo-eukryptietglas stelt, in vergelijk met den pseudo-eukryptiet zelf, eene typische *metastabiele* fase voor: reeds bij korten tijd verhitten van 't glas in een Bunsenbrander kleuren zich de heldere

glasstukjes eerst geel, dan worden ze ondoorzichtig, en blijken tenslotte bij mikroskopisch onderzoek geheel in het vroeger beschrevene aggregaat van kryptokristallijne deeltjes overgegaan te zijn. Reeds een tien minuten verhitten op 900° C. is daartoe voldoende; hetzelfde geschiedt, als men het glaspoeder eenigen tijd met gesmolten *LiCl* of *LiF* in een platina-kroesje verhit.

Het specifiek gewicht van 't zuivere pseudo-eukryptiet-glas werd door middel van de zweefmethode, in een mengsel van bromoform en benzol, bij 13° C. bepaald; gevonden werd: $d_{4^0}^{13^0} = 2,429$. Zoowel de lichtbreking als het specifiek gewicht van 't glas zijn dus beide hooger dan voor de gekristalliseerde stof.

§ **7**. Ten slotte werd het kunstprodukt nog vergeleken met een natuurlijken eukryptiet van Brancheville (Conn.). Het mineraal, waaruit eene doorzichtige snede gemaakt werd, vertoonde zich daarin als een aggregaat van kryptokristallijne, homogeen uitdoovende velden, die oppervlakkig veel overeenkomst hebben met het kunstprodukt, daarbij echter eene soort van schriftgranietstruktuur vertoonen. Hier en daar is het gemengd met een veel sterker dubbelbrekend mineraal; doch ofschoon de eukryptiet op deze vindplaats uit spodumen is ontstaan, onder afsplitsing van albiet, zoo kwamen de eigenschappen der insluitingen met die van geen der beide laatstgenoemde mineralen overeen. 't Specifiek gewicht werd pyknometrisch bepaald op: 2,667; volgens opgave zou 't mineraal 0,6 °/₀ tot 1 °/₀ SiO_2 teveel,


Fig. 2.


Fig. 3.

en cirka 1 °/₀ Li_2O minder bevatten, dan met de samenstelling der zuivere verbinding overeenkomt. Fig. 2 en 3 stellen twee mikrofotografiën voor van hetzelfde preparaat, en wel tusschen gekruiste

nicols; daarbij zijn de nicols in fig. 3 over 30° ten opzichte van die in fig. 2 gedraaid. De Fig. 3 kan tevens een indruk geven van de eigenaardige struktuur der kristallen.

Mikroskopisch werd de brekings-index bepaald op: $n_D = 1{,}545 \pm 0{,}002$. Een smeltpunt kon, met behulp der dynamische methode, niet worden gevonden; bij cirka 1120° C. gaat 't mineraal geleidelijk in eene viskeuze massa over, die bij afkoeling steeds tot een *glas* stolt. De brekingsindex van dit glas werd op: $n_D = 1{,}506 \pm 0{,}001$ bepaald; hij is dus aanzienlijk lager dan voor 't glas van den pseudo-eukryptiet. Bij verhitting wordt het maar voor een klein bedrag ontglaasd; er is geen twijfel aan, dat 't natuurlijke mineraal en zijn glas iets anders zijn dan de overeenkomstige fasen van 't kunstprodukt. Aangezien nimmer eenige aanwijzing voor een overgang gevonden werd, en ook bij verhitten van 't glas met vloeimiddelen bij lagere temperaturen steeds de β-vorm verkregen werd, staan eukryptiet en pseudo-eukryptiet ongetwijfeld in de verhouding van monotrope vormen tot elkander.

§ **8**. *Synthese en Eigenschappen van den β-Spodumen.*

De verbinding van de samenstelling: $LiAlSi_2O_6$ werd door ons op vier verschillende wijzen bereid, om te zien, of werkelijk ten slotte daarbij praeparaten werden gewonnen, welke in hunne eigenschappen als identiek konden worden beschouwd:

a. Door samensmelten der berekende hoeveelheden Li_2CO_3, Al_2O_3 en SiO_2, en herhaling van dit procédé, na fijnwrijven en zeeven. Analyse en correctie hadden dan plaats op de vroeger aangegeven wijze.

b. Uit zuiver Li_2SiO_3, met behulp van Al_2O_3 en SiO_2.

c. Uit den pseudo-eukryptiet: $LiAlSiO_4$ en SiO_2.

d. Uit het lithiumaluminaat: $LiAlO_2$ en SiO_2.

De eigenschappen van het hiertoe noodige lithiumaluminaat worden aan het slot der volgende verhandeling vermeld.

De vier aldus verkregen preparaten werden niet eer voor de definitieve bepalingen gebezigd, dan nadat door herhaald analyseeren en verbeteren gebleken was, dat hunne samenstelling zoo dicht mogelijk tot de theoretische was genaderd, en de dan nog bestaande, uiterst kleine afwijkingen van geen bemerkbaren invloed op hunne eigenschappen meer waren. Alle synthesen werden in kleine elektrische weerstands-oventjes, met eene binnenwikkeling van platina, en in eene oxydeerende atmosfeer uitgevoerd. De bereiding dezer volkomen zuivere praeparaten is eene zeer tijdroovende bezigheid, die echter noodzakelijk is, aangezien het blijkt, dat reeds kleine

afwijkingen in het gehalte aan Li_2O en Al_2O_3 een zeer merkbaren invloed op het smeltpunt der verbinding hebben.

§ 9. Het zuiverste preparaat, dat wij verkregen was dat, hetwelk uit den pseudo-eukryptiet door toevoeging van SiO_2 verkregen was. De analyse leverde de volgende resultaten:

	I.	II.	Berekend:
SiO_2	64,39 %	64,43 %	64,6 %
Al_2O_3	27,56 %	27,66 %	27,4 %
Li_2O	8,05 %	7,91 %	8,0 %

De massa werd gedurende langeren tijd op hooge temperatuur gehouden, om haar geheel te doen kristalliseeren. Vervolgens werd het smeltpunt bepaald op de gebruikelijke wijze, en met element IV gevonden:

14 353 *M. V.*
14 341 *M. V.*

Gemiddeld: 14 347 *M V.* (ongecorr.),

bij een verhittingsgradient van ca 65 *M. V.* per minuut. De correctie voor 't thermoelement bij deze temperatuur was —6 *M. V.*, zoodat de op den gasthermometer gereduceerde smelttemperatuur bedraagt: 1401° C.

Ter contrôle werd het smeltpunt thans volgens de statische methode bepaald: zeer kleine hoeveelheden der stof werden, in platinafoelie gewikkeld, gedurende langeren tijd ($^1/_2$—1 uur) op eene bepaalde, en nauwkeurig konstant gehouden temperatuur verhit, en vervolgens in kwikzilver plotseling afgekoeld [1]) en mikroskopisch onderzocht. Gevonden werd, dat na verhitten op 14340 M. V. (element III) nog alles gekristalleerd was, alhoewel de stof saamgesinterd was tot eene massa, die oppervlakkig den indruk van een glas zou kunnen maken; daarentegen was na verhitten op 14360 M. V. alles tot een echt „glas" geworden. De smelttemperatuur moet derhalve op 14350 M. V. gesteld worden. De correctie voor het gebezigde afkoelingssysteem (zie bij de bepalingen van de smelttemperatuur bij den natuurlijken spodumen van *Madagascar*, in de volgende mededeeling) was bij deze temperatuur praktisch gelijk nul, zoodat de gevonden smelttemperatuur overeenstemt met die, welke langs dynamischen weg gevonden werd, en op 1401° C. (G. Th.) kan gesteld worden. De gekristalliseerde stof bleek identiek te zijn

[1]) F. M. Jaeger, Eine Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen. Groningen, 1913, Seite 73, 74.

met den zgn. β-vorm: de brekingsindex was c.a,: 1,521; het specifiek gewicht bij 25° C. was: $d_{4^\circ} = 2,411$.

2. Op analoge wijze werd nu het preparaat, uit lithiumaluminaat en $Si\,O_2$ verkregen, onderzocht. De analyse leverde de volgende gegevens :

	I	II	Berekend :
$Si\,O_2$	64,80%	64,07%	64,6%
$Al\,O_3$	27,83%	28,09%	27,4%
$Li_2\,O$	7,37%	7,84%	8,0%

Ook dit preparaat is blijkbaar nog zeer goed; het bevat circa 0,4% $Li_2\,O$ te weinig, en circa 0,5% $Al_2\,O_3$ te veel.

Het smeltpunt werd langs dynamischen weg (met element IV) bepaald op :

14463 M. V.
14481 M. V.

Gem. 14472 M. V. ± 10 M. V. (ongecorr.); na correctie kan de smelttemperatuur dus op 1410° ± 1° C. (G. Th.) gesteld worden.

Volgens de statische methode werd gevonden, dat de smelttemperatuur bij 14450 M. V. gelegen was; hetwelk dus overeenkomt met 1410° C. De kleine overmaat van $Al_2\,O_3$ blijkt dus eene *verhooging* van 't smeltpunt van cirka 9° C. te hebben veroorzaakt. De gekristalliseerde stof was wederom de β-modifikatie van den spodumen



Fig. 4.
Kunstmatige β-spodumen, uit $Li\,AlO_2$ en SiO_2 bereid; gesmolten en langzaam gekoeld.
(× Nicols).

($n = 1,519$); in fig. 4 is het fotografische beeld (tusschen gekruiste nicols) van 't preparaat weergegeven.

3. Een dergelijk resultaat werd, langs beide wegen, ook verkregen met een preparaat, uit $Li_2 Si O_3$, $Al_2 O_3$ en $Si O_2$ bereid. De analyse van dit produkt leverde de volgende getallen:

	I	II	Berekend:
$Si O_2$	64,7 %	64,48 %	64,6 %
$Al_2 O_3$	28,4 %	28,5 %	27,4 %
$Li_2 O$	6,9 %	7,1 %	8,0 %

Hier is 't SiO_2-gehalte juist, 't Al_2O_3-gehalte echter 1% te hoog. De smeltpuntsbepalingen gaven als middelwaarde, langs dynamischen weg: 14456 M. V. (ongecorr.), en langs statischen weg: 14450 M. V. De smelttemperatuur is dus blijkbaar: 1409° (G. Th.)

4. Het minst nabij de samenstelling: $Li Al Si_2 O_6$ kwam het preparaat, dat door samensmelten van $Li_2 CO_3$, $Si O_2$ en $Al_2 O_3$ bereid was. De analyse gaf:

	I	II	Berekend:
$Si O_2$	64,44 %	64,88 %	64,6 %
$Al_2 O_3$	27,09 %	27,17 %	27,4 %
$Li_2 O$	8,37 %	7,95 %	8,0 %

Dit produkt bevat blijkbaar te veel $Li_2 O$, namelijk ongeveer 0,21 %. Voor het smeltpunt werd volgens de eerste methode gevonden: 14552 M.V. (ongecorr.), volgens de tweede methode: 15550 M. V. Als smelttemperatuur kan dus de waarde: 1417° C. (G. Th.) gelden.

§ **10**. Ofschoon in 't algemeen kleurlooze produkten werden verkregen, die blijkbaar, hoe ook bereid, met elkaar identiek waren, en steeds den β-vorm der verbinding vertegenwoordigden, — zoo gelukte het soms, om door langdurig verhitten *beneden* de smelttemperatuur, fraai gekristalliseerde preparaten te verkrijgen, die plaatselijk, of ook wel door de geheele smeltmassa heen, fraai lila gekleurd waren. Bij zulk een intensief roodpaars gekleurd produkt, uit $Li Al O_2$ en SiO_2 bereid, werd nu vooreerst eene smeltpuntsbepaling verricht.

Gevonden werd met behulp der statische methode:

Na	verhitten	op	14660 M. V.:	alles glas.
,,	,,	,,	14640 M. V.:	alles glas.
,,	,,	,,	14600 M. V.:	alles glas.
,,	,,	,,	14500 M. V.:	alles gekristalliseerd.
,,	,,	,,	14560 M. V.:	alles gekristallisserd.

Het smeltpunt moet dus bij 14580 M. V. gelegen zijn, overeenkomende met 1420° C. (G. Th.).

De analyse leverde de volgende getallen:

	Berekend:		
SiO_2	64,92 %	64,77 %	64,6%
Al_2O_3	28,10 %	27,94 %	27,4 %
Li_2O	6,98 %	7.29 %	8,0 %

zoodat het preparaat dus cirka 0.62% Al_2O_3 te veel bevatte.

Dergelijke violet gekleurde preparaten bestaan meestal uit wat grootere individuen der β-modifikatie, in de gedaante van platte schubben, die bij analoge lichtbreking, merkbaar sterker dubbelbrekend zijn dan de gewone kryptokristallijne massa's. Terwijl bij de laatste de dubbelbreking varieert tusschen 0,001 en 0,003, kan zij bij deze plaatvormige kristallen tot 0,007 stijgen; de hoofdbrekingsindices zijn dan ca 1,520 en 1,527. In convergent gepolariseerd licht neemt men aan den rand van 't gezichtsveld een deel eener interferentiefiguur waar, die den indruk maakt van tot een éénassig kristal te behooren. Echter is bij 't bewegen van de mikroskoop-tafel duidelijk de kromming, en zelfs de hyperboolvorm van de donkere balken waar te nemen; ongetwijfeld heeft men dan ook hier te doen met een *optisch-tweeassig* kristal met zéér kleinen assenhoek, terwijl de stand van de eerste bissectrix, zoowel als de dispersie, op *monokliene* symmetrie wijzen, met eene sterke toenadering tot tetragonale symmetrie. Dit laatste blijkt, behalve uit de schijnbare éénassigheid, ook uit het feit, dat rechthoekigbegrensde plaatjes voorkomen, met rechte of diagonale uitdooving, en veelal met splijtingslijnen, die met de optische hoofdsneden hoeken van 45° maken. Het specifieke gewicht dezer violette preparaten verschilt *niet* merkbaar, evenmin als de brekingsindices, van dat van de β-moditikatie, en bedraagt bij 25° C.: $d_{4°} = 2{,}401 \pm 0{,}008$ (bij verschillende preparaten bepaald). Het is ons gelukt, om deze zelfde, schijnbaar éénassige plaatjes ook uit natuurlijken spodumen te verkrijgen door smelten en langzaam laten kristalliseeren; er is geen twijfel aan, of deze plaatvormige kristallen zijn niet anders dan andere groeiingsvormen van *dezelfde* β-modifikatie, welke de bij het smeltpunt stabiele vorm van den spodumen voorstelt. Met dat al is 't ons tot dusverre niet mogen gelukken, eene afdoende verklaring voor de eigenaardige roodviolette kleur van vele dier preparaten te geven. Zeker is het, dat deze niets te maken heeft met bijmenging van uit den kroeswand opgenomen stoffen, en daarentegen zeker in verband staat met de grovere kristallijne struktuur der preparaten. Hoe dichter de samenstelling der mengsels aan die van de zuivere verbinding komt, en hoe langzamer de kristallisatie der massa, door langdurig verhitten even beneden de smelttemperatuur, plaats heeft, des te meer kans schijnt er te zijn, dat de kleuring optreedt. Ook treedt *dezelfde*

kleur op, bij immersie van spodumenpoeder of van 't fijngewreven glas in vloeistoffen van ongeveer denzelfden brekingsindex (zoo o. a. in orthochloortoluol, met $n = 1{,}522$), waarbij zich dus het zgn. „monochromen"-verschijnsel (CHRISTIANSEN) voordoet. Het is niet onmogelijk, dat de kleuring op analoge wijze veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van deze kleine, papierdunne kristallen temidden van 't „glas" der stof; immers het spodumenglas heeft ongeveer denzelfden brekingsindex (1,519) als de plaatvormige individuën (1,520 tot 1,527), en deze zijn dus daarin zoo goed als onzichtbaar. Eene dergelijke verklaringswijze zou dan ook begrijpelijk maken, hoe in eene overigens kleurlooze smeltmassa soms lokaal grootere en kleinere violette plekken schijnen op te treden, als ware de gesmolten massa hier en daar met eene paarse stof geënt geweest. Met behulp van het ultra-mikroskoop gelukte het, om aan te toonen, dat 't preparaat geenszins „optisch ledig" is; men ziet, dat het eene bijzondere struktuur heeft, die zich door een groot aantal stilstaande, en verschillend gekleurde lichtpunten openbaart.

§ **11**. Aangezien uit deze onderzoekingen, in verband met de bepalingen der smeltpunten van natuurlijken α-spodumen, zooals blijken zal, volgt, dat de *chemisch zuivere verbinding* $LiAlSi_2O_6$ *bij aanzienlijk lagere temperatuur smelt, dan de natuurlijke spodumen-mineralen*, hebben wij nog eene reeks van proeven gedaan, die mogelijkerwijze konden leeren, *welke* bijmengingen der natuurlijke spodumensoorten, die smeltpunts*verhoogingen* kunnen veroorzaken.

Aan een kunstmatig verkregen produkt, hetwelk de samenstelling:

SiO_2	64,7 %
Al_2O_3	27,1 %
Li_2O	8,2 %

had, werden achtereenvolgens toegevoegd (in concentratie's van 1 mol. proc.), de volgende chemisch zuivere preparaten:

	Waargenomen gecorrigeerde smeltpunten:
1. *Jadeïet*, $NaAlSi_2O_6$, synthetisch.	14415 M.V. = 1382°
2. *Leuciet*, $KAlSi_2O_6$, synthetisch, watervrij.	14506 M.V. = 1414°
3. *Lithiumoxyde*, Li_2O.	14304 M.V. = 1397°
4. *Aluminiumoxyde*, Al_2O_3.	14585 M.V. = 1420°
5. *Kwarts*: SiO_2.	14530 M.V. = 1416°
En in concentratie's van 2 mol. procenten:	
6. *Pseudowollastoniet*: $CaSiO_3$, synthetisch.	14357 M.V. = 1402°
7. *Sillimanniet*: Al_2SiO_5, synthetisch.	14593 M.V. = 1421°

Als men bedenkt, dat de zuivere stof bij 1417° C. (G. Th.) smolt, dan blijkt uit deze proeven, dat:

a. Een overmaat van Li_2O het smeltpunt van de verbinding $LiAlSi_2O_6$ *verlaagt*, terwijl de invloed van het toegevoegde SiO onduidelijk is, doch wellicht tot eene zwakke verhooging van 't smeltpunt aanleiding kan geven.

b. Dat eveneens eene *verlaging* intreedt door de toevoeging van synthetischen *jadeïet, leuciet en pseudowollastoniet*, welke als de voornaamste bijmengselen der natuurlijke spodumen-mineralen kunnen beschouwd worden.

c. Dat daarentegen een overmaat aan Al_2O_3 of de bijmenging van *aluminiumsilikaten*, zoools de *sillimanniet*, het smeltpunt duidelijk *verhoogt*.

In hoeverre deze feiten, die natuurlijk bij de studie van het ternaire systeem: $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$, nog scherper zullen kunnen omschreven worden, in staat zijn, om de aan de natuurlijke spodumensoorten waargenomene verschijnselen te kunnen helpen verklaren, zal in de toekomst moeten blijken.

Groningen, Mei 1914.

Anorganisch-Chemisch Laboratorium
der Rijks-Universiteit.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van de Heeren F. M. JAEGER en ANT. ŠIMEK: „*Studiën op het gebied der Silikaatchemie.* III. *Over de Lithium-Aluminium-Silikaten, welke in samenstelling met de Mineralen Eukryptiet en Spodumen overeenkomen.* (Vervolg).

(Mede aangeboden door den Heer FRANCHIMONT).

§ **12**. Ter vergelijking met de eigenschappen van 't beschreven kunstprodukt, werden door ons een aantal *natuurlijke* spodumensoorten op analoge wijze onderzocht.

Ten dienste stonden ons een aantal zeer zuivere *kunzieten*: 1°. een bijna kleurlooze, ietwat lila-getinte, dichroïtische *kunziet* van *Rincon, Californië*; 2°. een volkomen doorzichtige, licht groengeel gekleurde *kunziet* van 't *Sahatany*-dal op *Madagascar*; 3°. een fraaie, doorzichtige, licht groengele *spodumen* van *Minas Geraès, Brazilië*; 4°. een doorzichtige, smaragdgroene *hiddeniet* van *Alexander County* in *N. Carolina*, en een dito *hiddeniet* met lichtgroene kleur van dezelfde vindplaats; eindelijk twee ondoorzichtige *spodumen*-soorten, en wel

5°. een kryptokristallijn aggregaat van *Somerö, Finland,* en 6°. een uit ondoorzichtige, lange prisma's samengesteld aggregaat, uit *Maine, U.S.A.* afkomstig.

Alle smelttemperaturen werden op de gebruikelijke wijze bepaald, met alle daartoe noodige voorzorgen. De specifieke gewichten werden langs pyknometrischen weg bepaald, met ortho-chloortoluol als pyknometervloeistof; het specifiek gewicht hiervan bij 25°,1 C. bedroeg: $d_{4^\circ} = 1,0841$.

De optische gegevens werden door mikroskopische waarnemingen verkregen, en wel door bepalingen aan zeer fijngepoederd materiaal; de brekings-indices gelden voor 17° C.

1. *Kunziet van Rincon, Californië.*

Groote, licht lila getinte, zeer glanzende en doorzichtige kristallen, met duidelijke prismatische splijtbaarheid. Volgens eene analyse van Davis is de gemiddelde samenstelling als volgt:

		Berekend:	*Verontreinigingen:*			
SiO_2	: 64,05 %	64,6 %	CaO	: 0,8 %	MnO	: 0,11 %
Al_2O_3	: 27,30 %	27,4 %	Na_2O	: 0,3 %	NiO	: 0,06 %
Li_2O	: 6,88 %	8,0 %	ZnO	: 0,44 %	K_2O	: 0,06 %

De kristallen fluoresceeren sterk onder den invloed van Röntgen-stralen.

De smeltpuntsbepalingen leverden het volgende resultaat; gebezigd werd thermoelement IV.

14685 M.V.
14680 M.V.

Gem. 14683 M.V. (ongecorr.)

De correctie voor element IV bij deze temperatuur bedroeg —8 M.V.; de smelttemperatuur bedraagt derhalve 1428° C. (G. Th.); het smeltpunt is zeer scherp op de verhittingslijn gelokaliseerd. In verband met de samenstelling, welke noch op eene overmaat van SiO_2, noch op eene aan Al_2O_3 wijst, zou men eer een *lager,* dan een hooger smeltpunt, dan bij synthetischen spodumen, verwacht hebben.

Het specifiek gewicht bij 25°,1 C. bedroeg: $d_{4^\circ} = 3,204 \pm 0,003$ voor de natuurlijke, ongesmolten verbinding; na 't smelten echter stolt de spodumen bij langzame afkoeling, en met aanzienlijke onderkoeling tot eene kleurlooze, fijngekristalliseerde massa, welker specifiek gewicht aanzienlijk van dat van 't nog niet gesmolten produkt verschilt; het bedraagt: $d_{4^\circ} = 2,385$ bij 25°,1 C.

Ook de brekingsindices van de gestolde massa verschillen sterk van die der oorspronkelijke stof; terwijl deze bedroegen: $n_1 = 1,653 \pm 0,003$; $n_2 = 1,669 \pm 0,003$, en $n_3 = 1,672 \pm 0003$ [1]) werd voor 't stollingsprodukt gevonden: $n_D = 1,518$, als gemiddelde waarde; de dubbelbreking is uiterst zwak, ongeveer 0,001. De uitdooving is wegens lamellairvergroeiïngen onregelmatig.

Bij snelle afkoeling werd een isotroop *glas* verkregen, met den brekingsindex: $n_D = 1,517 \pm 0,001$; het specifiek gewicht bij 25°,2C. was: $d_{4^\circ} = 2,388 \pm 0,003$. Wanneer het gedurende langeren tijd op 1300° C. verhit wordt, gaat 't in den kristallijnen toestand over; zelfs bij lagere temperaturen wordt het spoedig ondoorzichtig en porceleinachtig door ingetreden ontglazing. Glasmassa en ontglaasd produkt verschillen blijkbaar niet veel in brekingsindex en specifiek gewicht.

2. *Kunziet van 't Sahatany-dal op Madagascar.* Groote, glasheldere, volkomen doorzichtige kristallen; zij zijn ietwat rosa getint, en duidelijk dichroïtisch. Hier en daar is nog iets van 't moedergesteente zichtbaar, als eene roestkleurige, poedervormige zelfstandigheid. Hiervan werden de kristallen voorzichtig ontdaan; de fijngepoederde en gezeefde stof werd daarop op de bekende wijze onderzocht.

Voor de smelttemperatuur werden achtereenvolgens de volgende waarden gevonden:

14685 M.V. (Gradient : 40 M.V. per minuut)
14678 M.V. (Gradient : 50 M.V. per minuut)
14685 M.V. (Gradient : 30 M.V. per minuut)

Gem. 14683 M.V. (ongecorr.)

Als smeltpunt kan, na correctie, de waarde 14675 M.V. worden aangenomen, overeenkomende met 1428° C. (G. Th.); 't smeltpunt is zeer scherp.

Blijkbaar is deze kunziet slechts zeer weinig verschillend van dien van *Rincon*. Wat de chemische samenstelling aangaat, bezitten wij eenige opgaven van LACROIX [2]), welke kleurlooze, groengele en rosa kunzieten (triphaan) uit de toermalijn-pegmatieten van *Maharitra*, en lila of rosa kunzieten van *Ampasihiatra* vermeldt, welke in een kaoliensoort ingebed zijn, die door verweering daaruit is ontstaan.

[1]) In een vloeistof met $n_D = 1,670$, uit methyleenjodide en broomnaftaline bestaande, vertoonde 't kristalpoeder eene zeer fraaie, roodviolette kleur, evenals enkele der zgn. monochromen van CHRISTIANSEN; hetzelfde verschijnsel is vroeger vermeld voor de β-modifikatie en voor 't glas.

[2]) C. LACROIX, Minéralogie de la France et ses Colonies, IV, 775, (1910).

De groene kunzieten hebben de grootste, overigens van die der andere, weinig verschillende brekingsindices, terwijl de rosa gekleurde iets kleinere, de kleurlooze nòg iets kleinere waarden daarvoor bezitten.

Volgens de immersie-methode werd door ons gevonden: $n_1 = 1,658$ en $n_2 = 1,673$, welke waarden van de gemiddelde: $n_1 = 1,6588$, $n_2 = 1,6645$ en $n_3 = 1,6750$ [1]) slechts weinig afwijken.

De in de literatuur opgegeven analysegetallen der rosa kristallen, zoowel als die der groene, mogen hier ter vergelijking met die van den kunziet van *Rincon* vermeld zijn:

rosa kristallen:			*groene kristallen:*		
SiO_2 : 63,85%	CaO : 0,52%	MnO : spoor	SiO_2 : 62,21%	CaO : 0,50%	MnO : spoor
Al_2O_3 : 29,87%	Na_2O : 0,98%	Fe_2O_3 : 0,15%	Al_2O_3 : 29,79%	Na_2O : 1,03%	Fe_2O_3 : 2,48%
Li_2O : 3,76%	MgO : 0,13%	K_2O : 0,12%	Li_2O : 4,02%	MgO : spoor	K_2O : 0,21%
	Rest: 0,37%.			Rest: 0,25%.	

Een hooger smeltpunt dan voor den synthetischen spodumen is hier, op grond der samenstelling, wel te verwachten. Immers het gehalte aan SiO_2 is bij de rose kristallen ongeveer hetzelfde als bij den kunziet van *Rincon*; daarentegen is 't Al_2O_3-gehalte bij het mineraal van *Madagascar* aanzienlijk grooter, 't gehalte aan Li_2O dus aanzienlijk kleiner dan bij den Amerikaanschen kunziet, terwijl de som dezer drie bestanddeelen bij beide slechts weinig verschilt: 97,5% bij den kunziet van *Madagascar*, 98,2% bij dien van *Rincon*. Voor 't specifiek gewicht der rosa varieteit wordt 3,177 opgegeven, — eene waarde, die slechts weinig verschilt van de door ons gevonden waarde: $d_{4^\circ} = 3,201 \pm 005$.

De brekingsindices van het omgesmolten, zwak dubbelbrekende produkt, werden bij 25°,1 C. bepaald op $n_1 = 1,518$ en $n_2 = 1,520$; de dubbelbreking was zeker niet grooter dan 0,002.

Het specifiek gewicht der omgesmolten en gekristalliseerde stof bedroeg bij 25°,1 C.: $d_{4^\circ} = 2,373$, wanneer het praeparaat eenige uren op eene temperatuur, even onder het smeltpunt, gehouden was; de stof leverde dan onder het mikroskoop 't typische beeld der uit schubben opgebouwde aggregaten van den β-spodumen, met zwakke dubbelbreking en onregelmatige, undulatorische uitdooving. Wanneer de α-spodumen *niet* gesmolten werd, doch alleen eenige uren even beneden 't smeltpunt gehouden werd, was het praeparaat onder sterke voluumvergrooting geheel overgegaan in dezelfde β-modificatie, met een specifiek gewicht van $d_{4^\circ} = 2,376$ bij 25°,1 C. In beide gevallen was de gemiddelde brekingsindex voor *Na*-licht: $n_D = 1,518 \pm 0,001$.

---

[1]) Duparc, Wunder et Sabot, Mém. de la Soc. physique de Genève, **36**, 402, (1910).

De figuren 5, 6 en 7 mogen eene voorstelling geven van de wijze, waarop deze omzetting in den β-vorm plaats grijpt: fig. 5 stelt den oorspronkelijken α-spodumen (kunziet) van *Madagascar* voor, gedurende twee uren op 960° verhit en nòg niet merkbaar veranderd, tusschen gekruiste nicols; fig. 7 geeft het beeld derzelfde kristallen, doch thans geheel in de β-modificatie omgezet, terwijl fig. 6 den α-vorm doet zien, welke door acht uren verhitten op 975° C. *begonnen* is, zich in den β-vorm om te zetten. De gradueele differentiatie der oorspronkelijke kristallen in aggregaten van de β-vorm is daarop duidelijk te erkennen.

3. *Groengele Spodumen van Minas Geraës, Brazilië.*

Deze spodumen komt eveneens in groote, zeer doorzichtige kristallen, voor, met groengelen tint. De kleur wordt veroorzaakt door een zeker gehalte aan FeO, hetwelk bij het smelten geoxydeerd wordt tot Fe_2O_3, zoodat de gestolde massa daardoor roodbruin gekleurd wordt. De analyse van 't mineraal leverde [1]) de volgende gegevens:

SiO_2 :	63,3—64,3 %	CaO :	0,2—0,7 %
Al_2O_3 :	27,7—27,9 %	Na_2O :	0,6—1,0 %
Li_2O_3 :	6,7— 7,4 %	FeO :	0,7—1,17 %

Ook deze spodumen staat dus, afgezien van 't gehalte aan FeO, in samenstelling vrij dicht bij dien van *Rincon*: de drie hoofdbestanddeelen vormen bovendien 97,7 % van het geheel. Op grond der samenstelling is wel een hooger smeltpunt dan bij den synthetischen spodumen te verwachten.

Het smeltpunt werd vijfmaal bepaald; de volgende waarden werden voor de E.M.K. van element IV gevonden:

14643 M.V.
14646 M.V.
14650 M.V.
14639 M.V.
14646 M.V.

Gemiddeld: 14645 M.V. (ongecorr.);
na correctie: 14637 M.V.

Het op den gasthermometer herleide smeltpunt ligt dus bij 1425° C. d. i. cirka 3° lager dan dat van den *Rincon*'schen kunziet.

Het specifiek gewicht der stof vóór 't smelten, werd bij 25°,1 C. bepaald op $d_{4°} = 3,262$; in de literatuur vindt men waarden opgegeven tusschen 3,16 en 3,174. De brekingsindices werden bepaald

[1]) C. Hintze, Handbuch der Mineralogie.

op : $n_1 = 1{,}661$ en $n_2 = 1{,}669$; de dubbelbreking leek zwakker dan bij de reeds beschrevene kunzieten.

Na omsmelting had 't bruinroode kristallijne produkt bij 25°,1 C.

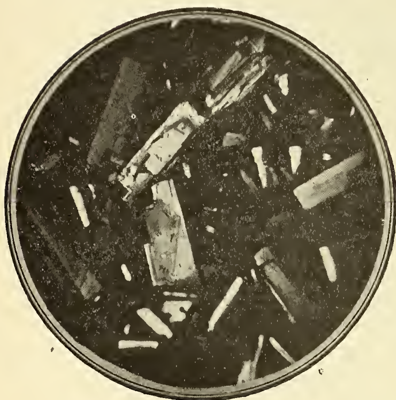


Fig. 5.
Kunziet van *Madagascar*, twee uren verhit op 960° C. en nog niet merkbaar omgezet. (× Nicols).



Fig. 6.
Beginnende omzetting van α-spodumen (*Madagascar*), na acht uren verhitten op 975° C. (× Nicols).



Fig. 7.
Kunziet van *Madagascar*, geheel omgezet in den β-vorm, na vijftien uren verhitten op 975° C. (× Nicols).

een specifiek gewicht van: $d_{4^\circ} = 2{,}463$, terwijl de brekingsindices van de zwak dubbelbrekende stukjes ongeveer 1,522 en 1,527 werden bevonden. Er is dus geen twijfel aan, dat ook thans 't omgesmolten produkt eene geheel andere modifikatie der verbinding is, dan de oorspronkelijke spodumen, en wel is ze blijkbaar identiek met den alreeds genoemden β-spodumen.

4. *Hiddeniet van Alexander County, North Carolina.* Langgestrekte bleekgroene zuilen, en smaragdgroene dikkere kristalfragmenten, welke doorzichtig en dichroïtisch zijn.

Het specifiek gewicht der stof bij 25,°1 C. werd bepaald op: $d_{4^\circ} = 3{,}295 \pm 0{,}002$; de brekingsindices waren: $n_1 = 1{,}664$ en $n_2 = 1{,}674$.

In de literatuur vindt men voor 't soortelijk gewicht waarden opgegeven tusschen 3,152 en 3,189; van een hiddeniet dezer vindplaats met 't specifiek gewicht: $d_{4^\circ} = 3{,}177$, leverde de analyse:

SiO_2 : 63,95 °/₀	FeO : 1,11 °/₀
Al_2O_3 : 26,58 °/₀	Na_2O : 1,54 °/₀
Li_2O : 6,82 °/₀	CaO : niet gevonden.

De som der hoofdbestanddeelen bedraagt 97,35°/₀; de kleuring wordt door het FeO veroorzaakt, hetwelk bij de smelting tot Fe_2O_3 geoxydeerd wordt, en de gestolde massa is dan bruinzwart of chocoladebruin gekleurd. De andere hiddeniet van dezelfde vindplaats, welke bleeker van kleur is, bevatte: 64, 35°/₀; SiO_2; 28, 10°/₀ Al_2O_3, 7,05 °/₀ Li_2O, — derhalve totaal 99,5 °/₀ aan hoofdbestanddeelen, voorts 0,25 °/₀ FeO, en ongeveer 0,3 °/₀ Na_2O. De smeltpunten dezer twee hiddeniet-soorten waren vrijwel dezelfde; de verschillen bedragen minder dan 1°.

Gevonden, met element *IV*, werden de volgende waarden:

14567 M. V.
14570 M. V.
14557 M. V.

Gemiddeld: 14565 M. V. (ongecorr.)

Na correctie, kan als smeltpunt worden aangenomen : 1418° C. (G. Th.) Bij afkoeling (met gradient van cirka 4° per minuut) trad onderkoeling op tot 1255° C., en daarna kristaliseerde de smelt bij 1262° C,; 't stolpunt was ruim 150° lager dan 't smeltpunt [1]). Het

[1]) Een ander maal trad onderkoeling op tot 1208° C., vervolgens stolling bij 1214° C., d. i. 204° te laag! Ook thans weer bleek 't stolpunt geheel afhankelijk te zijn van de snelheid van afkoeling, en van andere toevallige omstandigheden.

laatste is bij deze spodumen-soort derhalve duidelijk *lager* dan bij de zuiverste kunzieten.

Het omgesmolten, chocoladekleurige produkt had bij 25° C, een soortelijk gewicht van: $d^{4°} = 2{,}438$. De zwakdubbelbrekende massa had een brekingsindex van 1,519 tot 1,521 bij 17° C.

5. *Spodumen van Somerö, Finland.* Witte, ondoorzichtige, kryptokristallijne massa, welke zeer hard is. Zij werd fijn gepoederd, en op dezelfde wijze als boven onderzocht. 't Specifiek gewicht bij 25,°1 C. bedroeg: $d^{4°} = 2{,}997 \pm 0{,}059$; de brekingsindices waren ongeveer: $n_1 = 1{,}658$ en $n_2 = 1{,}669$. In fig. 13 is een beeld van dit preparaat, tusschen gekruiste nicols gefotografeerd, weergegeven.

Het smeltpunt (met thermoelement *IV*) werd achtereenvolgens gevonden bij:

14646 M. V.
14647 M. V.
14654 M. V.

Gem: 14649 M. V. (ongecorr.)

Het smeltpunt kan derhalve, na correctie, op 1425° ± 1° C. (G. Th.) gesteld worden; het is, wegens de inhomogeniteit van 't mineraal, niet zoo scherp als bij de kunzieten. Bij afkoeling kristalliseert de smeltmassa bij temperaturen in de buurt van 1298° C.

De gestolde en eenige uren even beneden 't smeltpunt verhitte massa had een specifiek gewicht van $d^{4°} = 2{,}398$ bij 25,°1 C.

De brekingsindices waren ongeveer 1,510 tot 1,518, voor *Na*-licht, iets kleiner dan gewoonlijk bij de β-modifikatie. Steeds zeer ingewikkelde aggregaten van zwak dubbelbrekende schubben, met undulatorische uitdooving. Smelt men de α-modifikatie niet, doch verhit men haar langeren tijd op eene temperatuur, even beneden 't smeltpunt, dan gaan hare kristallen over in een aggregaat van die der β-modifikatie; het specifiek gewicht was: $d^{4°} = 2{,}412$ bij 25°1 C., en de brekingsindex cirka: 1,519.

6. *Spodumen uit Maine, U. S. A,; wellicht van Windham.*

Uit lange, ondoorzichtige, als porcelein uitziende prisma's bestaand aggregaat, hetwelk gemakkelijk splijtbaar is. 't Van alle onzuiverheden ontdane mineraal werd fijn gepoederd, en als boven onderzocht.

't Specifiek gewicht bij 25,°1 was: $d_{40} = 3{,}154 \pm 0{,}002$; de brekingsindices waren ongeveer: $n_1 = 1{,}656$, $n_2 = 1{,}672$.



Fig. 13.
Dichte α-spodumen van Somerö, Finland. (× Nicols).

Het smeltpunt werd achtereenvolgens (met element *III*), bepaald op:

14655 M. V.
14683 M. V.

Gemiddeld: 14669 ± 13 M. V. (ongecorr.)

Het smeltpunt van dezen spodumen is dus, na correctie, op 1427° ± 1° C. (G. Th.) te stellen; ook hier is het niet geheel scherp wegens de inhomogeniteit van het mineraal.

Fig. 8 is eene mikrofotografie van den dichten α-spodumen van *Maine*, tusschen gekruiste nicols; fig. 9 is de β-modificatie van hetzelfde preparaat, daaruit verkregen door smelting en langzame afkoeling. De analogie met het beeld van den synthetischen β-spodumen uit $Li\,Al\,O_2$ en $Si\,O_2$ (fig. 4) is terstond in 't oog vallend.

Het smeltprodukt had een specifiek gewicht van: $d^{4°} = 2{,}336$, bij 25,°4 C.; de brekingsindex van de zwak dubbelbrekende, undulatorisch uitdoovende schubben was ongeveer: 1,517 in de eene richting en 1,520 in die loodrecht daarop; $\delta =$ cirka 0,003.

Een tweede praeparaat werd niet gesmolten, maar eenige uren op 1190° C. gehouden. De α-modifikatie was geheel in de β-modifikatie overgegaan, en daarbij zóó sterk in volume toegenomen, dat de platinakroes opengescheurd was. De stof vertoonde de typische granulaire struktuur der in β-modifikatie omgezette kristallen, met undulatorische uitdooving en een gemiddelden brekingsindex van

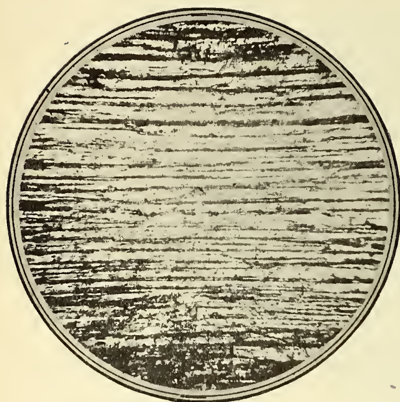


Fig. 8.
Dichte α-Spodumen uit Maine, tusschen gekruiste nicols.



Fig. 9.
β-Spodumen verkregen door smelting en stolling van de α-modificatie (× Nicols).

1,518. Het specifiek gewicht bij 25,7° C. was: $d^{4°} = 2,309$; en $d^{4°} = 2,317$ bij 25°,1 C.

§ **13**. Bij alle deze smeltproeven werd waargenomen, dat de platinakroes, waarin het silikaat gestold was, aanmerkelijk vervormd was. Gelijk fig. 10 doet zien, is de waargenomen vervorming immer eene uitzetting, die den schijn wekt, alsof 't silikaat, evenals het water, bij stolling eene volume-vergrooting ondergaat. De waarden der specifieke volumes van kristallen en van het *glas*, maken echter deze verklaringswijze vrij onwaarschijnlijk. Wij hebben getracht, om door systematische proefneming te vinden, *wanneer* die volume-vergrooting eigenlijk plaats heeft. Door uitmeten der kroezen, nadat de inhoud aan verschillende bewerkingen onderworpen was geworden, bleek het, dat verreweg de grootste vervorming van de kroezen plaats heeft bij de omzetting van den α-spodumen in den β-vorm, waarbij eene volumevergrooting van cirka 30 °/₀ optreedt. Wanneer dan eenmaal de stof gesmolten is en weer gestold, en men gaat de kroes vervolgens verhitten, dan wordt de vervorming nog vergroot door de thermische uitzetting der massa; de smelt is bovendien uiterst viskeus, zoodat luchtbellen, e.a. daarin geoccludeerd blijven, en de vloeistof wel is waar bij de plaatsgrijpende verwijding van de kroes haar niveau verandert, doch zéér langzaam. Toch zal zich

het effekt der vervorming bij herhaling der opsmelting, voortdurend vergrooten, zoodat ten slotte zelfs de kroes barst (fig. 10, N°. 2). Duidelijk is bij deze proeven de voortdurende daling van het vloeistofniveau in de kroesjes zichtbaar; bij sterke vervorming der kroezen, waarbij zij er tenslotte als opgeblazen ballonnetjes gaan

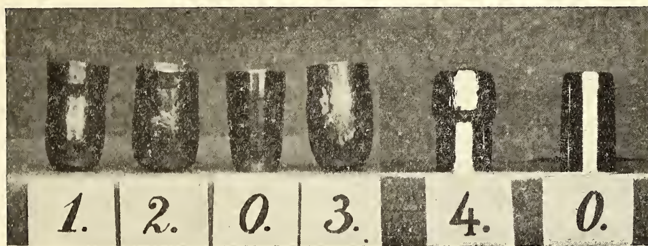


Fig. 10.
Vervorming der platina-kroezen na smelting en stolling van den natuurlijken Spodumen.

0. Normale vorm der platina-kroezen.
1. Lichtgele spodumen van *Minas Geraës, Brazilië.*
2. Kunziet van 't *Sahatany-dal, Madagascar.*
3. Dichte Spodumen van *Somerö, Finland.*
4. Kunziet van *Rincon, Californië.*

uitzien, kan zelfs de soldeerplaats van 't thermoelement buiten de smelt geraken, waardoor men dan voortdurend slechtere, en ten slotte in 't geheel geene warmte-effekten meer op de verhittingslijnen waarneemt.

§ **14**. Voor den spodumen van *Madagascar* werd ter kontrole van 't gevonden smeltpunt, dit nog wederom bepaald met behulp van de statische methode, dus door plotselinge afkoeling na langdurig verhitten op konstante temperatuur. Het verhittingssysteem was volgens de, bij de studie van de omzetting verderop beschrevene methode geijkt, en wel met behulp van de smeltpunten van 't Li_2SiO_3 (1201°) en van den *diopsied* (1391°). Gevonden werd:

Kunziet, een half uur verhit op 14600 M.V. en plotseling gekoeld: Alles gekristalliseerd.
" " " " " " 14720 M.V. " " " : Alles glas.
" " " " " " 14700 M.V. " " " : Alles glas.
" " " " " " 14750 M.V. " " " : Alles glas.
" " " " " " 14680 M.V. " " " : Glas nevens kristallen.
" " " " " " 14660 M.V. " " " : Alles kristallen.
" " " " " " 14690 M.V. " " " : Alles glas.

De correctie bij 14680 M.V. is praktisch 0 M.V.; het smeltpunt ligt dus bij 1428° C., — geheel overeenkomstig het resultaat der direkte smeltpuntsbepaling.

Bij deze proeven werd eenmaal, na langdurig verhitten op 14600 M.V., dus even beneden 't smeltpunt, een praeparaat verkregen, dat uit wat grootere kristalindividuen bestond. Zij bleken uit groote, homogeen uitdoovende platen te bestaan met eene dubbelbreking van ongeveer 0,007, en denzelfden brekingsindex 1,519 als de β-modifikatie, welke indertijd uit het uit $LiAlO_2$ en SiO_2 bereide silikaat, door smelting en afkoeling was verkregen. Ook hetzelfde assenbeeld werd in konvergent licht waargenomen. Er is geen twijfel aan, dat de uit de smelt ontstaande spodumenvorm precies dezelfde is als die, welke door ons β-spodumen is genoemd. Er is geen reden, om 't bestaan van nog eene derde modifikatie te veronderstellen, welke bij afkoeling in den β-vorm zou moeten overgaan.

§ **15**. Alvorens over te gaan tot de studie der overgangen in den vasten toestand bij deze verbinding, zijn in de volgende tabel nog eens alle gevonden smeltpunten en specifieke gewichten bijeengeplaatst.

Uit deze tabel (zie p. 143) kan men afleiden, dat bij de *kunzieten de smelttemperatuur aanzienlijk hooger ligt dan bij den synthetischen spodumen, en dat voorts in 't algemeen 't smeltpunt daalt bij stijging van 't specifiek gewicht.* (De soortelijke gewichten van de twee eerste kunzieten liggen te dicht bijeen, om hieromtrent volledig uitsluitsel te geven). Bij de beide kryptokristallijne spodumensoorten daarentegen heeft 't mineraal met 't hoogste smeltpunt juist de grootste dichtheid; maar hier zijn weder de smeltpunten te dicht bijeengelegen, dan dat, — gezien bovendien de geringere scherpte der bepalingen, — eenige definitieve conclusie omtrent een eventueel verband tusschen beide waarden nu reeds zoude mogen getrokken worden.

§ **16**. Thans dient de vraag beantwoord te worden, op wèlke wijze de *verschillende modifikatie's* van de verbinding $Li_2Al_2Si_4O_{12}$ met elkaar samenhangen? Dat er meerdere van zulke modifikatie's zijn, is reeds duidelijk gebleken uit het feit, dat *'t stollingsprodukt der natuurlijke spodumen-soorten geheel verschillend is van 't gebezigde uitgangsmateriaal*[1]). Ons onderzoek heeft nu geleerd, dat er inderdaad niet meer dan *twee* van zulke modifikatie's zijn, welke als α- en β-spodumen kunnen worden onderscheiden.

---

[1]) Zie ook: G. TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen, p, 114. Spodumen ($d = 3{,}17$) ging na tien uren verhitten boven een *Bunsen*brander allengs over in eene stof met lager specifiek gewicht (2,94), welke veel gemakkelijker door *HF* wordt aangegrepen.

OVERZICHT DER SMELTPUNTEN EN SPECIFIEKE GEWICHTEN DER NATUURLIJKE SPODUMENSOORTEN.

Naam en Vindplaats van het Mineraal.	Specifiek gewicht (bij 25.°1 C.)	Waargenomen E.M.K. van 't thermoelement (intern. Mikrovolts)	Gecorrigeerde E.M.K. op de standaard-elementen (intern. Mikrovolts)	Smelttemperatuur in Celsiusgraden, op den gasthermometer herleid
Kunziet van *Rincon*, Californië (Kleurloos tot zwak lila, glashelder)	$d_4^0 = 3.204 \pm 0.003$	14683	14675	1428°
Spodumen van 't *Sahatany-dal*, Madagascar (lichtrosa, glashelder)	$d_4^0 = 3.201 \pm 0.005$	14683	14675	1428°
Kunziet van *Minas Geraës*, Brazilië (licht groengeel, glashelder)	$d_4^0 = 3.262 \pm 0.002$	14645	14637	1425°
Hiddeniet van *Alexander County*, N. Carolina (Smaragdgroen en lichtgroen, glashelder)	$d_4^0 = 3.295 \pm 0.002$	14565	14557	1418°
Dichte Spodumen van *Somerö*, Finland (kleurloos, ondoorzichtig, kryptokristallijn)	$d_4^0 = 2.957 \pm 0.050$	14662 ± 13	14654 ± 13	1426° ± 1°
Dichte Spodumen uit *Maine*, U.S.A. (kleurloos, ondoorzichtig, makrokristallijn aggregaat)	$d_4^0 = 3.154 \pm 0.002$	14669 ± 13	14661 ± 13	1427° ± 1°

Van deze beide vormen is ongetwijfeld de β-modifikatie diegene, welke als de stabielere moet beschouwd worden bij temperaturen in de nabijheid van het smeltpunt. De vraag is echter terstond te stellen: in wèlke verhouding staan α- en β-spodumen tot elkander? Als *enantiotrope* vormen, zooals bijv. pseudo-wollastoniet en wollastoniet; of als *monotrope* vormen, zooals die bijv. bij het pentamorfe magnesium-metasilikaat bekend zijn?

Na talrijke proefnemingen zijn wij tot het besluit gekomen, dat de beide vormen van den spodumen ten opzichte van elkaar als *monotroop* moeten worden aangezien, en *dat de α-spodumen, d.w.z. alle in de natuur voorkomende kunzieten, hiddenieten en spodumen-mineralen, bij alle temperaturen beneden* 1400° *C. als metastabiele fasen met betrekking tot den β-vorm moeten worden beschouwd.* Het is derhalve ook niet mogelijk, om eene „overgangstemperatuur" aan te geven, waarbeneden de α-vorm, waarboven echter de β-vorm de stabielere modifikatie zou voorstellen: bij alle temperaturen beneden 't smeltpunt is de β-spodumen de eenige stabiele vorm van de verbinding $LiAlSi_2O_6$. Welke de redenen zijn, waarom de metastabiele α-vorm steeds in de natuur gevormd werd, terwijl die in 't laboratorium uit droge smelten *nimmer* verkregen werd, moge voorloopig daargelaten worden. De oorzaak, dat de α-modifikatie in de natuur, eenmaal ontstaan, ondanks hare metastabiliteit ten opzichte der β-modifikatie blijft bestaan, is gelegen in de *enorme traagheid*, waarmee de omzetting $\alpha \rightarrow \beta$ plaats grijpt.

§ **17**. Om een denkbeeld van dit verschijnsel te geven, mogen hier de proefnemingen beschreven worden, welke verricht werden ter beantwoording der vraag: *welke is de laagste temperatuur, waarbij de overgang van den α- in den β-vorm, nog juist met meetbare snelheid plaats grijpt?* Voorloopige proeven hadden geleerd, dat een lang en slepend warmte-effekt tusschen 900° en 1000° C. wordt waargenomen, als men eene grootere hoeveelheid fijngepoederden α-spodumen allengs gaat verhitten; ook mikroskopische waarneming leert, dat binnen 't genoemde temperatuurtrajekt, eene omzetting met merkbare snelheid voortschrijdt.

Wij hebben nu de volgende reeks proeven verricht met behulp van de reeds in 't voorgaande genoemde, *statische* methode. Het is duidelijk, dat men bij zulk enorm langzaam verloopende reaktie's juist *deze* methode met zooveel succes kan benutten, omdat men de stoffen hierbij gedurende *willekeurig langen tijd op konstante temperatuur kan houden*, totdat men er zeker van is, dat de reaktie zich geheel heeft afgespeeld, terwijl men dan door de plotselinge afkoeling in kwik-

zilver, den bereikten eindtoestand oogenblikkelijk fixeeren kan.

De volgende opgaven hebben betrekking op waarnemingen met thermoëlement N°. IV; aangezien zich 't element niet *in* de massa, doch *daarnevens* bevindt, zoo moet 't heele ovensysteem voor deze serie proefnemingen afzonderlijk worden geijkt.

Daarom werd op geheel dezelfde wijze als bij de onderstaande bepalingen, — dus eveneens met behulp der plotselinge afkoeling en met dezelfde apparatuur, — het smeltpunt van twee scherp smeltende verbindingen bepaald, en wel van 't $Li_2\,Si\,O_3$ en van het $Li\,BO_2$; de eerste stof smelt bij eene temperatuur, voor welke 't standaard-element eene E. M. K. van 11956 M. V. aanwijst, de laatste bij eene,

Li_2SiO_3.		$LiBO_2$.	
Verhitting tot eene temperatuur, waarbij de E. M. K. van element IV werd bepaald op:	Resultaat der plotselinge afkoeling.	Verhitting tot eene temperatuur, waarbij de E. M. K. van element IV werd bepaald op:	Resultaat der plotselinge afkoeling.
12060 M. V.	Alles glas.	7800 M. V.	Alles glas.
12020 „	Alles glas.	7760 „	Alles kristallen.
11980 „	Alles glas.	7780 „	Veel kristallen; een weinig glas.
11940 „	Veel glas, weinig krist.	7770 „	Alles kristallen.
11930 „	Alles kristallen	7790 „	Alles glas.
11950 „	Alles glas.		
Bij deze afkoelingsproeven is dus het smeltpunt van Li_2SiO_3 bereikt, wanneer het oven-element: 11940 M. V. aanwijst; derhalve zijn de gemeten temperaturen met + 16 M. V. te corrigeeren, om ze te herleiden tot den gasthermometer.		Bij deze afkoelingsproeven is dus het smeltpunt van $LiBO_2$ bereikt, wanneer het oven-element: 7780 M. V. aanwijst; derhalve komt die aanwijzing overeen met 7822 M. V. op het standaard-element, en is dus de aanwijzing met + 42 M. V. te corrigeeren.	

voor welke het eene E. M. K. van 7822 M. V. heeft.[1]) Aldus werd gevonden: (zie tabel p. 145)

Uit deze twee gegevens voor de correctie bij 845° C. en bij 1201° C. is dus door intrapolatie, bijv. voor eene temperatuur van cirka 965° C., eene correctie van + 28 M. V. te berekenen, enz. Met zoodanig bedrag moet, gelijk blijken zal, derhalve tenslotte de gevonden E. M. K. worden gecorrigeerd, om de daaraan beantwoordende temperatuur in graden van den gasthermometer te kunnen uitdrukken.

Nadat aldus de temperatuurcorrectie voor het geheele meet-systeem bepaald was, werd als objekt de *kunziet van Madagascar* genomen, en beproefd, om de laagste temperatuur te vinden, waarbij nog juist eene omzetting van den α-, in den β-vorm kon gevonden worden. Het moge opgemerkt worden, dat de proeven 1—14 met een thermo-element werden verricht, dat, evenals tijdens de ijking, met een schutbuis omhuld was; bij 14—20 was die schutbuis weggenomen, hetgeen trouwens, zooals bleek, geen noemenswaard verschil maakte.

In dit geval bleek derhalve eene duidelijke omzetting al bij 9170 M. V. (ongecorr.) of bij 9198 M. V. = 968° C. (G. Th.), in te treden.

Analoge proeven bij den kunziet van *Rincon* leerden, dat de bedoelde temperatuur daar wat hooger, bij cirka 995° C. gelegen was; in alle deze gevallen kan echter eerst zéér langdurig verhitten tot eene algeheele omzetting van den α-vorm in den β-vorm voeren. Het is dus wel duidelijk, dat bij gewone temperaturen, — en zelfs tot zulke van 400° of 500° C. toe, — die omzettingssnelheid van $\alpha \rightarrow \beta$ praktisch gelijk nul is, zoodat men dan α-, en β-spodumen onbepáald langen tijd naast elkander kan hebben, zonder dat eene omzetting intreedt.

De overgang van den α-vorm in de β-modifikatie gaat met eene zeer sterke volume-vergrooting gepaard: het specifiek volume stijgt van cirka 0.31 op 0.41, zijnde eene vergrooting van cirka 33 °/₀ der oorspronkelijke waarde. Meermalen steeg het gepoederde mineraal dan ook boven de randen der platina-kroezen; bij de zooeven beschreven afkoelingsproeven was het intreden der omzetting veelal reeds bemerkbaar aan de nog niet geopende platina-foelie, daar deze dan sterk opgeblazen geleek, wegens de volume-vergrooting van het

[1]) Met element IV werden in drie seriën proeven. met ovengradiënten van 30, 40 en 60 M. V. per halve minuut, de waarden: 7786, 7778 en 7781 M. V., — alzoo gemiddeld: 7782 M. V., volgens de dynamische methode, gevonden. Daar de correctie van element IV met betrekking tot het standaard-element, bij die temperatuur + 40 M. V. bedraagt, zoo is dus 't smeltpunt bij 7822 M. V. = 845° C. (G. Th.) gelegen.

	Aanwijzing van element IV bij de konstante temperatuur (± 15 M. V.)		Duur der verhitting.	Resultaat der plotselinge afkoeling.
No.	E. M. K.	Ongecorrigeerde temperaturen		
1	6510 M. V.	723°	2 uren	Alleen α-vorm; geene omzetting.
2	6800 „	750°	2 „	Enkel α-spodumen; geene omzetting.
3	7380 „	805°	2 „	Enkel α-vorm; geene omzetting.
4	8450 „	901°	2 „	Alleen α-spodumen; geene omzetting.
5	9570 „	1000°	2 „	Alles is in β-spodumen omgezet.
6	9500 „	994°	2 „	Alles is in β-spodumen veranderd.
7	9070 „	957°	2 „	Geene omzetting; alleen α-vorm.
8	9220 „	970°	2 „	Geene omzetting; enkel α-vorm.
9	9360 „	982°	3 „	Gedeeltelijke omz.; α-, naast β-vorm.
10	9170 „	966°	8 „	Waarschijnlijk gedeeltelijk omgezet.
11	9280 „	975°	8 „	Voor een deel in β-vorm veranderd.
12	9280 „	975°	15 „	Geheel en al in β-vorm omgezet.
13	9260 „	973°	4 „	Waarsch. ten deele in β-vorm omgez.
14	9260 „	973°	8 „	Alles is in β-spodumen veranderd.
15	(Met onbedekt thermoelement.) 9260 „	973°	8 „	Alles is in β-spodumen omgezet.
16	9225 „	970°	8 „	Grootendeels in den β-vorm verand.
17	9160 „	965°	4 „	Alles in α-vorm aanwezig.
18	9200 „	968°	4 „	Duidelijk voor een deel omgezet.
19	9170 „	965½°	4 „	Naast veel α-spod., ook β-vorm voorh.
20	9150 „	964°	4 „	Geen β-vorm aanwezig; de omzetting is niet aangevangen.

ingesloten praeparaat. Bij deze omzetting beginnen de grootere kristallen der α-modifikatie eerst tallooze barsten en kloven te vertoonen, later worden zij tot troebel-uitziende, niet langer scheef uitdoovende aggregaten van fijne, vilt-achtige naaldjes, of ook wel van breedere naalden, wier uitdooving weliswaar *bijna*, doch niet geheel parallel aan de lengte-richting is, en die bij zwakke dubbelbreking, dadelijk aan hun lagen gemiddelden brekings-index van 1.519, te herkennen

zijn. De mikrofotografieën fig. 7 en 9 kunnen van het uiterlijk dezer modifikatie's eenig denkbeeld geven.

§ **18**. Het is te verwachten, dat de bedoelde omzettingssnelheid echter door bepaalde katalysatoren, of door sommige „vloeimiddelen" zóódanig zal kunnen worden beïnvloed, dat ze reeds bij lagere temperaturen eene merkbare waarde verkrijgt.

Inderdaad gelukte het, om te bewijzen, dat bij verhitten van spodumenglas in gesmolten natriumwolframaat [1]) bij temperaturen tusschen 850° en 920° C. ongeveer, na 32 uren eene beginnende kristallisatie optrad, welke echter pas na 65 uren verhitten volledig was.

De kristalmassa had een brekingsindex van 1.523, *en bleek niet anders te zijn dan β-spodumen*, het specifiek gewicht bij 25° C. was: $d_4^0 = 2.579$.

Dergelijke proeven werden vervolgens gedaan met β-spodumen (van Maine) in een mengsel van 20 °/₀ MoO_3 en 80 °/₀ natriummolybdaat, bij temperaturen beneden 650° C.; bij verhitten gedurende 122 uren op temperaturen tusschen 595° en 605° C. bleek de massa uit vezelachtige aggregaten van rechthoekig begrensde kristallen der β-modifikatie te bestaan; de brekingsindex was 1.527, en terwijl de aggregaten van kristalletjes in geene enkele ligging tusschen gekruiste nicols uitdoofden, werd bij de rechthoekige staafjes enkele malen eene rechte uitdooving waargenomen. Zoowel hier als in de andere gevallen had 't gekristalliseerde produkt eene licht lila tint. Dezelfde proef werd nu nog met den α-vorm verricht (kunziet van *Rincon*), en deze 88 uren bij temperaturen van 595° tot 605° C. gehouden in het zooeven genoemde mengsel. Het bleek, dat de stukjes der α-modifikatie ondoorzichtig en porceleinachtig waren geworden, en òf aan de randen, òf in hun geheel, in den β-vorm waren overgegaan; de brekingsindex was 1.519.

Voorts bleek het, dat uit de gesmolten massa, onder welke omstandigheden ook afgekoeld, òf glas, òf steeds β-spodumen ontstond; nimmer, en onder geene omstandigheden, gelukte het, om den α-vorm uit droge smelten te verkrijgen. Wij meenen, — ook aangezien de ontglazing van 't spodumenglas nooit anders dan β-spodumen levert, — derhalve te mogen beweren, dat de β-modifikatie de eenige stabiele vorm van het silikaat bij en beneden het smeltpunt is. De spodumenmineralen der natuur zijn derhalve zeker *niet* uit

---

[1]) Wegens het groote verschil in specifiek gewicht tusschen 't silikaat en 't gesmolten wolframaat, is het noodig, om het silikaatpoeder met behulp van een platina-roerder telkens weer in de smelt onder te dompelen; de roerder wordt daarbij door een elektromotor gedreven.

droge magma's ontstaan; zij stellen metastabiele toestanden der stof voor, welke waarschijnlijk uit cirkuleerende oplossingen, dus langs zoogenaamden „hydrothermalen" weg zijn gevormd. Dat zij na hun ontstaan ook in 't mineraalrijk zijn blijven bestaan, is toe te schrijven aan enorme vertragingsfaktoren, welke de omzetting in de stabielere modifikatie hebben verhinderd. Pogingen, om de α-modifikatie van den spodumen door zulke hydrothermale synthese te winnen, zijn op dit oogenblik in gang.

§ **19.** Tenslotte mogen nog eenige gegevens betreffende het *lithiumaluminaat*: $LiAlO_2$ hier hunne plaats vinden. Deze verbinding werd bereid door de afgewogen hoeveelheden Li_2CO_3 en Al_2O_3 in fijngepoederden toestand en innig gemengd, eerst bij 900° C., later bij 1200° C. in platina kroezen te sinteren. Na elke verhitting in den elektrischen oven werd de inhoud der kroezen fijngewreven en gezeefd, en vervolgens de verhitting herhaald; aldus werd de geheele massa aan een viertal van zulke bewerkingen onderworpen.

De analyse der zuiver witte, fraai gekristalliseerde en homogene massa, leerde, dat de stof als bijna zuiver $LiAlO_2$ beschouwd kon worden:

	Gevonden:		Berekend:
Al_2O_3:	76,8 %	76,9 %	77,3 %
Li_2O :	23,2 %	23,0 %	22,7 %
			100,0

Zij bevatte dus eene geringe overmaat aan Li_2O, welke echter bij verhittingsproeven allengs vervluchtigt. Zoo bleek een gedurende korten tijd op 1600° C. verhit praeparaat, bij analyse 80,65 % Al_2O_3 en 19,34 % Li_2O te bevatten; overigens was geene andere verandering ingetreden, dan dat de kristalindividuen van het oorspronkelijke praeparaat, *met behoud hunner vorm en eigenschappen, veel grootere afmetingen hadden verkregen.* De stof is bij 1625° C. nog slechts gesinterd, doch niet gesmolten; tevens is het platina sterk aangegrepen wegens de vorming van Li_2O_2. Derhalve wordt 't aluminaat bij verhitten ontleed, onder verlies van lithiumoxyde, en kan dus een smeltpunt op deze wijze *niet* bepaald worden; ook in een dichtgesmolten platinakroesje was bij 1625° C. nog geene smelting aan te toonen. De tot dusverre opgegeven smeltpunten voor dit lichaam beantwoorden zonder twijfel aan produkten, wier samenstelling weinig van zuiver Al_2O_3 verschilt.

Het lithiumaluminaat heeft, onder den mikroskoop bezien, de gedaante van groote, afgerond-zeshoekige of achthoekig begrensde

platte kristallen, die eene middelsterke dubbelbreking bezitten, en tusschen gekruiste nicols hooge interferentie-kleuren vertoonen. In fig. 12 is eene mikro-fotografie van deze stof weergegeven.

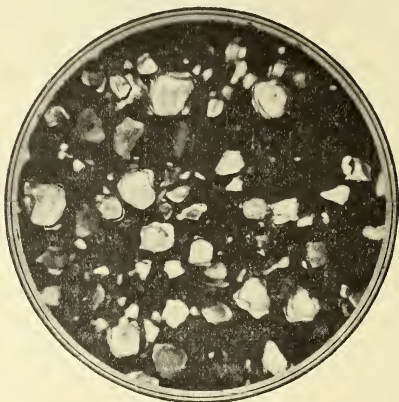


Fig. 12.
Kristallen van *Lithiumaluminaat.* (X Nicols).

De brekingsindices werden bepaald op: $n_1 = 1,604 \pm 0,001$, en $n_2 = 1,615 \pm 0,001$ voor *Na*-licht; de dubbelbreking is ongeveer: 0,011. Een assenbeeld werd niet waargenomen. Het specifiek gewicht der kristallen bedroeg: $d_{4^\circ} = 2,554$, bij $25^\circ,1$ C. In eene volgende mededeeling hopen wij de vorming en het voorkomen van den α-spodumen nader te beschouwen, en een overzicht der verkregen resultaten, ook in verband met hunne geologische beteekenis, te kunnen geven.

Anorganisch-Chemisch Laboratorium
der Rijks-Universiteit.

Groningen, Mei 1914.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: „*Eenige opmerkingen over de waarden der kritische grootheden bij associatie.*"

(Mede aangeboden door den Heer SCHREINEMAKERS).

1. Hoewel dit onderwerp reeds in 1908 zeer uitvoerig door mij is behandeld in een stuk in de Arch. Teyler [1]) ; en ook later (in 1909) van den inhoud van dat stuk is gebruik gemaakt in mijn Verhandelingen over den Vasten Toestand [2]) — zoo wensch ik naar aanleiding eener Verhandeling van Prof. v. D. WAALS in het Verslag van 10 April 1914 (p. 1125 e.v.) het een en ander op te merken, dat wellicht kan bijdragen tot de opheffing van het vrij groote verschil, door hem gevonden (p. 1130—1131) voor de voluum-waarde van CH_2 bij methylalcohol (2,12) en bij aethylalcohol (2,76).

Door VAN DER WAALS wordt nl. gebruik gemaakt van waarden van v_k, RT_k en p_k, waarvan hij (op p. 1128) aangeeft, dat deze bij benadering exact zouden zijn. Maar nu is juist uit het door mij in 1908 ingestelde onderzoek gebleken, dat de door v. D. W. ondersteldeJ „lineaire" afhankelijkheid der grootheden RT_k en s van den associatiefactor $2:(1+\beta)$ zelfs bij benadering niet mag worden aangenomen.

Niet alleen geldt dit reeds, wanneer (zooals v. D. W. aanneemt) het volume der moleculen geen verandering ondergaat bij de associatie ; wanneer m. a. w. $\Delta b = -{}^1/_2\, b_2 + b_1 = 0$ is — maar de bedoelde afwijking vertoont zich in nog veel sterker mate, wanneer Δb niet $=0$ is, zooals zeker het geval is bij water [3]) en de alcoholen.

In het geciteerde TEYLER-stuk ging ik uit van de vergelijking

$$p = \frac{1+\beta}{2}\,\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin β den dissociatiegraad voorstelt der dubbelmoleculen, zoodat er op oorspronkelijk ${}^1/_2$ dubbelmolecuul aanwezig zijn ${}^1/_2\,(1-\beta)$ dubbelmoleculen en ${}^1/_2\,.\,2\beta = \beta$ enkelvoudige moleculen, tezamen ${}^1/_2\,(1+\beta)$ moleculen.

[1]) Arch. Teyler (2) T. XI, Troisième partie (1908): Théorie générale de l'association de molécules semblables et de la combinaison de molécules différentes. (p. 1—96).

[2]) Versl. K. A. v. W. van 11 Maart, 6 Mei, 9 Juni en 13 Juli 1909, resp. p. 828, 956, 27 en 97. (Zie vooral het 3e stuk, p. 34—37).

[3]) Reeds in 1899 meen ik te hebben aangetoond, dat het verschijnsel der maximumdichtheid bij 4° C. op zeer eenvoudige wijze kan worden verklaard door het aannemen van een *negatieve* waarde van Δb, zoodat een dubbelmolecuul een grooter volume zou bezitten dan twee enkelvoudige moleculen. [Zeitschr. f. physik. Ch. 31 (Jubelband für VAN 'T HOFF)].

De grootheid a bleek door de associatie onveranderd te zijn gebleven, en wel $= a_1$, — de waarde voor het geval dat alle moleculen enkelvoudig zouden zijn — alles betrokken op een enkele [1]) moleculaire hoeveelheid (b.v. 18 Gr. H_2O, 46 Gr. C_2H_6O, enz.) Immers men heeft blijkbaar (de index 2, heeft thans, in afwijking van mijn TEYLER-stuk, op de dubbelmoleculen, de index 1 op de enkele moleculen betrekking):

$$a = \left(\frac{1-\beta}{2}\right)^2 a_2 + 2 \times \frac{1-\beta}{2} \cdot \frac{2\beta}{2} a_{12} + \left(\frac{2\beta}{2}\right)^2 a_1 ,$$

waarin $a_{12} = 2a_1$ en $a_2 = 4a_1$ is, zoodat wij verkrijgen:

$$a = (1-\beta)^2 a_1 + 2(1-\beta)\beta a_1 + \beta^2 a_1 = a_1 .$$

Verder is

$$b = \frac{1-\beta}{2} b_2 + \frac{2\beta}{2} b_1 = b_1 - (1-\beta)(-{}^1/_2\, b_2 + b_1) = b_1 - (1-\beta)\Delta b$$

$$\text{of} \quad = {}^1/_2\, b_2 + \beta(-{}^1/_2\, b_2 + b_1) = {}^1/_2\, b_2 + \beta \Delta b.$$

De door VAN DER WAALS gebruikte toestandsvergelijking (p. 1127) is met de onze indentiek, aangezien VAN DER WAALS uitgaat van $1-x$ enkele moleculen en x dubbelmoleculen, tezamen 1 mol., terwijl wij zijn uitgegaan van β enkele moleculen en $(1-\beta):2$ dubbelmoleculen, tezamen ${}^1/_2(1+\beta)$ moleculen. Waar wij dus de *stof*-hoeveelheid (n.l. een enkele moleculaire hoeveelheid, bv. 18 Gr. water, enz.) konstant hebben gelaten, en bij de associatie het aantal *moleculen* lieten veranderen van 1 tot ${}^1/_2(1+\beta)$ — liet VAN DER WAALS het aantal moleculen konstant $=1$, terwijl hij de *stof*-hoeveelheid liet toenemen van 1 tot $1+x$.

Let men hierop, zoo gaat bij VAN DER WAALS $v:(1+x)$ over in v' (nu, evenals bij ons, betrekking hebbende op een enkele moleculaire stofhoeveelheid), en verkrijgt men:

$$p = \frac{RT:(1+x)}{v'-b_1} - \frac{a_1}{v'^2},$$

waarin dus $1:(1+x)$ identiek is met onze $(1+\beta):2$, v' met onze v, terwijl VAN DER WAALS $\Delta b = 0$ stelt, en derhalve b met b_1 identificeert.

2. Daar β, de dissociatiegraad der dubbelmoleculen, een functie is van v, zoo zal bij de bepaling van $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ en $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$, teneinde de waarden der kritische grootheden te vinden, de afhankelijkheid

---

[1]) In het geciteerde TEYLER-stuk betrok ik alles op een *dubbele* moleculaire hoeveelheid, maar ik acht het praktischer de verschillende grootheden op een enkele moleculaire hoeveelheid te blijven betrekken. Dientengevolge zijn thans alle grootheden gedeeld door 2, resp. door 4.

der grootheid β van v in acht dienen te worden genomen. De daarop betrekking hebbende berekeningen zijn vrij omslachtig, en zijn door mij in het geciteerde TEYLER-stuk in een afzonderlijk hoofdstuk (§ 5, p. 25—34) uitgevoerd. (Zie ook het boven reeds geciteerde Akademie-Verslag van 9 Juni 1909, p. 34—37). Wij verwijzen naar dit stuk, en vermelden hier alleen de uitkomsten der berekeningen — wederom alles betrekkende op een enkele moleculaire hoeveelheid.

Voor v_k werd gevonden:

$$v_k = 3b_k \times \frac{m^2}{3m^2-2n}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin

$$\left.\begin{aligned} m &= 1 + {}^1/_2\beta\,(1-\beta)\,(1+\varphi)^2 \\ n &= 1 + {}^3/_4\beta\,(1-\beta)\,(1+\varphi) + {}^1/_8\beta\,(1-\beta)\,(1-3\beta^2)\,(1+\varphi)^3 \end{aligned}\right\}, \quad . \quad . \quad (3)$$

terwijl

$$\varphi = (1+\beta)\,\frac{\Delta b}{v-b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

is (p. 26 en 29 l.c.).

Wanneer $\Delta b = 0$ en dus ook $\varphi = 0$ is, zooals VAN DER WAALS aanneemt, dan nòg blijft

$$\left.\begin{aligned} m &= 1 + {}^1/_2\beta\,(1-\beta) = (1+\beta)\,(1-{}^1/_2\beta) \\ n &= 1 + {}^3/_4\beta\,(1-\beta) + {}^1/_8\beta(1-\beta)\,(1-3\beta^2) = (1+\beta)^2(1-{}^9/_8\beta+{}^3/_8\beta)^2 \end{aligned}\right\}, \quad (3^a)$$

waardoor voor v_k, met

$$3m^2-2n = (1+\beta)^2\,(1-{}^3/_4\beta),$$

gevonden wordt:

$$v_k = 3b_1 \times \frac{(1-{}^1/_2\beta)^2}{1-{}^3/_4\beta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2^a)$$

Hierin moet natuurlijk de factor 3 door een kleineren (bv. 2,1) worden vervangen, wanneer b een functie van v is, en tusschen b_∞ en b_0 varieert, wanneer v van ∞ tot v_0 verandert.

Wat nu de *factor* van $3b_k$ betreft — welke volgens VAN DER WAALS (betrokken nl. op een enkele moleculaire hoeveelheid en *niet* op een $1+x$ maal grootere hoeveelheid) konstant $=1$ zou blijven (bij benadering althans) — zoo zien wij terstond, dat deze factor vrij sterk van de eenheid zal kunnen afwijken. Terwijl bij $\beta = 0$ (alleen dubbele moleculen) en $\beta = 1$ (alleen enkele moleculen) de factor *behoorlijk* $= 1$ *is*, heeft deze bij $\beta = {}^2/_3$ de *minimumwaarde* ${}^8/_9$. En deze reeds $11\,{}^0/_0$ bedragende afwijking accentueert zich nog sterker, wanneer Δb *niet* $= 0$ is, maar b.v. een *negatieve* waarde heeft.

Voor RT_k hebben wij (p. 31 l.c.) gevonden (alweder op een enkele moleculaire hoeveelheid betrokken):

$$RT_k = \frac{8}{27}\frac{a_1}{b_k} \cdot \frac{2}{1+\beta} \times \frac{n^2(3m^2-2n)}{m^5}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

wat met $\Delta b = 0$ overgaat in

$$RT_k = \frac{8}{27}\frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{2}{1+\beta} \times \frac{(1+\beta)(1-{}^9/_8\beta+{}^3/_8\beta^2)^2(1-{}^3/_4\beta)}{(1-{}^1/_2\beta)^5} \quad . \quad (5^a)$$

Is $\beta = 1$ (enkele molekulen), dan wordt RT_k behoorlijk $= \frac{8}{27}\frac{a_1}{b_1}$, maar bij $\beta = 0$ (dubbele moleculen) wordt $RT_k = 2 \times \frac{8}{27}\frac{a_1}{b_1}$[1]. Maar men ziet alweder terstond in, dat RT_k in geen geval lineair verandert met $2:(1+\beta)$, d.w.z. met $1+x$ van VAN DER WAALS, zooals deze op p. 1128 van zijne Verhandeling meent te kunnen aannemen.

Immers de overblijvende factor is wel weder $=1$ bij $\beta = 0$ en $\beta = 1$, maar is $= 3456 : 3125 = 1{,}106$ bij $\beta = {}^1/_3$; is $= 1445 : : 1296 = 1{,}115$ bij $\beta = {}^1/_2$; en $= 1125 : 1024 = 1{,}099$ bij $\beta = {}^2/_3$. De afwijking kan dus weer 9 % bedragen, tegen 11 % bij v_k, maar in tegengestelde richting. Ook deze afwijking accentueert zich nog meer, wanneer Δb van 0 verschillend is.

Wat eindelijk de waarde van p_k betreft, zoo vindt men:

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2} \times \frac{(3m^2-2n)^2(4n-3m)}{m^5}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

overgaande in

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_1^2} \times \frac{(1-{}^3/_4\beta)^2(1+\beta-3\beta^2+{}^3/_2\beta^3)}{(1-{}^1/_2\beta)^5}, \quad . \quad . \quad (6a)$$

wanneer $\Delta b = 0$ is. Want

$$4n-3m = (1+\beta)(1+\beta-3\beta^2+{}^3/_2\beta^3).$$

De factor van $\frac{1}{27}\frac{a}{b_1^2}$ heeft zoowel bij $\beta = 0$ als $\beta = 1$ behoorlijk de waarde 1; maar wordt $= 4617 : 3125 = 1{,}477$ bij $\beta = {}^1/_3$; wordt $= 375 : 243 = 1{,}543$ bij $\beta = {}^1/_2$; en $= 189 : 128 = 1{,}476$ bij $\beta = {}^2/_3$. Hier is derhalve de afwijking van de eenheid zeer aanmerkelijk — bij $\beta = {}^1/_2$ meer dan 54 %. Er kan dus onmogelijk meer worden gesproken van een benaderde gelijkheid aan $\frac{1}{27}\frac{a}{b_1^2}$, zooals VAN DER

[1] Neemt men in acht dat $a_1 = {}^1/_4\, a_2$, $b_1 = {}^1/_2\, b_2$, dan wordt ook RT_k als van ouds $= \frac{8}{27}\frac{a_2}{b_2}$, waarin a_2 en b_2 thans op een dubbelmoleculaire hoeveelheid betrekking hebben.

WAALS (p. 1128 l.c.) meent te mogen aannemen. En dit bedrag van 54 % kan bij Δb *niet* $= 0$ nog grooter worden.

Het spreekt dus wel van zelf dat wanneer de grootheden $s = RT_k : p_k v_k$ en $T_k : p_k$ berekend worden, welke in de beschouwingen van VAN DER WAALS voorkomen, ook daar geen lineaire afhankelijkheid van $2 : (1+\beta)$, resp. $1+x$ te wachten is.

3. Voor de grootheid s wordt alsnu gevonden:

$$s = \frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3} \cdot \frac{2}{1+\beta} \times \frac{n^2}{m^2 (4n - 3m)}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

overgaande (bij $\Delta b = 0$) in

$$s = \frac{8}{3} \frac{2}{1+\beta} \times \frac{(1+\beta)(1 - {}^9/_8 \beta + {}^3/_8 \beta^2)^2}{(1 - {}^1/_2 \beta)^2 (1 + \beta - 3\beta^2 + {}^3/_2 \beta^3)} \quad . \quad . \quad (7a)$$

Bij $\beta = 1$ (alles enkelvoudige moleculen) wordt $s = s_0 = {}^8/_3$ (of $= 3{,}77$ wanneer b veranderlijk is met v), en bij $\beta = 0$ (alles dubbele moleculen) wordt $s = {}^8/_3 \times 2$, derhalve tweemaal zoo groot. Maar ook hier blijft men van de lineaire afhankelijkheid verre verwijderd.

Voor $\beta = {}^1/_3$ vindt men nl. voor den laatsten factor in (7*a*) de waarde $384 : 475 = 0{,}808$; voor $\beta = {}^1/_2$ de waarde $289 : 360 = \underline{0{,}803}$; en voor $\beta = {}^2/_3$ de waarde $375 : 448 = 0{,}837$. Een afwijking derhalve van circa 20 % bij $\beta = {}^1/_2$.

Terwille van het belang, verbonden aan de nauwkeurige kennis van de waarde der grootheid s bij associeerende stoffen, heb ik de volgende tabel berekend.

β	$\frac{2}{1+\beta} = 1+x$	Factor	$\frac{2}{1+\beta} \times \text{factor} = \frac{s}{s_0}$
0	2	1	2
0.1	1.818	0.903	1.642
0.2	1.667	0.847	1.412
0.3	1.538	0.815	1.253
0.35	1.481	0.805	1.192
0.4	1.429	0.801	1.145
0.5	1.333	0.803	1.071
0.6	1.250	0.820	1.025
0.7	1.176	0.849	0.998
0.8	1.111	0.890	0.989 (min)
0.9	1.053	0.945	0.995
1	1	1	1

In plaats van een regelmatige lineaire afname met $2:(1+\beta)$, d. w. z. met $1+x$, ziet men zelfs in de nabijheid van $\beta=1$ (alle moleculen enkelvoudig) waarden verschijnen <1, met een *minimum* bij ongeveer $\beta=0{,}8$ (nauwkeurig bij $\beta=0{,}8015$), en een *horizontale* eindrichting, d. w. z. $\frac{d}{d\beta}\left(\frac{s}{s_0}\right)=0$.

Bij toenemende associatie (β van 1 tot 0) zal derhalve s eerst iets kleiner worden dan s_0 ($=3{,}77$ bij „gewone" stoffen), om vervolgens (vanaf $\beta=0{,}7$) grooter dan 1 te worden en toe te nemen tot 2 bij $\beta=0$, als wanneer de associatie tot dubbelmoleculen volkomen is.

Een rechte lijn voor $s:s_0$ (zooals VAN DER WAALS meent) derhalve vervangen door een vrij sterk naar beneden gekromde lijn tusschen de waarden 2 en 1 met een minimum vlak bij 1, zoodat aldaar $s:s_0$ aanvankelijk afneemt in plaats van toeneemt.

Welke gevolgen dit gedrag zal hebben t. o. v. den uit de gevonden waarde voor s bij *methylalcohol*, nl. 4,52, berekenden *associatiegraad* β, moge uit het volgende blijken.

Daar $s:s_0=4{,}52:3{,}77=1{,}2$ bedraagt, zoo zou men voor β, afgaande op een vermeende lineaire afhankelijkheid, volgens de tweede kolom van bovenstaande tabel vinden ongeveer $\underline{\beta=0{,}67}$ of $\underline{x=0{,}2}$. Maar wanneer wij ook den naast $2:(1+\beta)$ staanden „factor" in rekening brengen, zoo vinden wij uit de laatste kolom voor de aan de verhouding $s:s_0=1{,}2$ beantwoordende waarde van β ongeveer $\underline{\beta=0{,}35}$ of $\underline{x=0{,}5}$.

Inderdaad een verschil, dat te groot is om verwaarloosd te kunnen worden. In plaats van $\underline{0{,}8}$ enkele moleculen tegen 0,2 dubbele, zooals VAN DER WAALS met zijne lineaire afhankelijkheid zou vinden, vinden wij nauwkeuriger $\underline{0{,}5}$ enkele moleculen tegen 0,5 dubbelmoleculen. De verhouding $x:(1-x)$ is van 4 tot 1 geworden.

4. De tweede grootheid, welke in het geciteerde stuk van VAN DER WAALS een rol speelt, is de grootheid $T_k:p_k$, welke bij niet-associeerende stoffen evenredig met de molecuulgrootte kan worden gesteld. Wij vinden daarvoor thans:

$$\frac{T_k}{p_k}=\frac{8}{R}b_k\cdot\frac{2}{1+\beta}\times\frac{n^2}{(3m^2-2n)(4n-3m)}, \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (8)$$

hetgeen met $\Delta b=0$ overgaat in

$$\frac{T_k}{p_k}=\frac{8}{R}b_1\cdot\frac{2}{1+\beta}\times\frac{(1+\beta)(1-{}^9/_8\beta+{}^3/_8\beta^2)^2}{(1-{}^3/_4\beta)(1+\beta-3\beta^2+{}^3/_2\beta^3)} \quad . \quad . \quad . \qquad (8a)$$

Wij zullen niet opnieuw het verloop hiervan discussieeren, maar

hieruit de gezochte waarde van $\frac{8}{R}b_k$ oplossen. Door middel van (7) en (8) vindt men gemakkelijk:

$$(b)=\frac{8}{R}b_k=\left(\frac{T_k}{p_k}:\frac{s}{s_0}\right)\times\frac{3m^2-2n}{m^2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

of, wanneer $\Delta b=0$ is:

$$(b)=\frac{8}{R}b_1=\left(\frac{T_k}{p_k}:\frac{s}{s_0}\right)\times\frac{1-{}^3/_4\beta}{(1-{}^1/_2\beta)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9^a)$$

Is dus uit (7) of (7^a) de waarde van β gevonden, dan kan deze in (9) of (9^a) worden gesubstitueerd, en is ${}^8/_R\,b_1$ bekend.

Volgens VAN DER WAALS zou nu (b) bij methylalcohol $=6{,}52:1{,}2=$ $=\underline{5{,}43}$ zijn, terwijl (bij $\Delta b=0$) de meer nauwkeurige waarde met $\beta=0{,}35$ (zie boven) zou bedragen $5{,}43\times1{,}084=\underline{5{,}89}$.

Deze waarde is nog grooter dan de door VAN DER WAALS gevondene, en zou voor CH_2 geven $7{,}55-5{,}89=1{,}66$, in pl. v. 2,12. En zoolang $\Delta b=0$ wordt aangenomen, zal bij elke waarde van β de nauwkeurige waarde van (b) grooter zijn dan de benaderde, aangezien $1-{}^3/_4\,\beta$ steeds $>(1-{}^1/_2\,\beta)^2$ is.

Het is evenwel gemakkelijk in te zien, dat wanneer niet (7^a) en (9^a) gebruikt worden voor de berekening resp. van β en (b), men zeer goed voor den factor $(3m^2-2n):m^2$ in (9) een waarde kan vinden <1, b.v. 0,88, waardoor 5,43 zou dalen tot 4,78, zoodat voor CH_2 gevonden zou worden $7{,}55-4{,}78=2{,}77$, in goede overeenstemming met de waarde, welke bij aethylalcohol werd gevonden.

Nu wordt $(3m^2-2n):m^2<1$, wanneer

$$3-\frac{2n}{m^2}>1 \quad \text{of} \quad m^2<n$$

is. D. w. z. met het oog op (3) moet

$$[1+{}^1/_2\,\beta(1-\beta)(1+\varphi)^2]^2<1+{}^3/_4\,\beta(1-\beta)(1+\varphi)+$$
$$+{}^1/_8\,\beta(1-\beta)(1-3\beta^2)(1+\varphi)^3$$

zijn, d. w. z.

$$\beta(1-\beta)(1+\varphi)^2+{}^1/_4\,\beta^2(1-\beta)^2(1+\varphi)^4<$$
$$<{}^3/_4\,\beta(1-\beta)(1+\varphi)+{}^1/_8\,\beta(1-\beta)(1-3\beta^2)(1+\varphi)^3,$$

of

$$(1+\varphi)+{}^1/_4\,\beta(1-\beta)(1+\varphi)^3<{}^3/_4+{}^1/_8\,(1-3\beta^2)(1+\varphi)^2,$$

of ook

$$6-8(1+\varphi)+(1-3\beta^2)(1+\varphi)^2-2\beta(1-\beta)(1+\varphi)^3>0$$

zijn.

Ware nu $\beta=0$, dan zou $\varphi<3-\sqrt{10}$, d. w. z. $<-0{,}162$ moeten

wezen. Ware $\beta = {}^1/_2$, dan behoorde $\varphi <$ ongeveer —0,25 te zijn. En ware $\beta = 1$, dan moest $\varphi < -3 + \sqrt{7}$, d. w. z. $< -0,354$ wezen. Daar nu volgens (4) $\varphi = (1 + \beta)\,\Delta b : (v - b)$ is, zoo is ook

$$\varphi = (1+\beta)\frac{\Delta b}{b}\frac{b}{v-b}.$$

Bij T_k volgt hieruit met $v = 2b$ voor $\Delta\, b : b$ de waarde $\varphi : (1 + \beta)$. Daarvoor vinden wij dus bij β resp. $= 0, {}^1/_2$ en 1 de waarden resp. $< -0,16$, $< -0,167$ en $< -0,177$. Wanneer derhalve $\Delta b : b$ kleiner dan ongeveer $-{}^1/_6$ wordt, zoo zal de waarde van den factor $(3m^2 - 2n) : m^2 < 1$ kunnen worden. Voor een waarde 0,88 (zie boven) zal dus wel noodig zijn dat $\underline{-\Delta b : b}$ ongeveer $\underline{0,2}$ zij — een waarde, welke met het oog op de waarde bij H_3O (die van dezelfde orde van grootte is gevonden) ook bij methylalcohol volstrekt niet onmogelijk is.

In elk geval ziet men uit het bovenstaande, dat bij associeerende stoffen (b) niet maar eenvoudig evenredig met $(T_k : p_k) : (s : s_0)$ mag gesteld worden, maar dat met den factor $(3m^2 - 2n) : m^2$ moet worden rekening gehouden. En dat evenmin, ter berekening van β uit $s : s_0$, voor deze laatste verhouding eenvoudig mag worden geschreven $2 : (1 + \beta) = 1 + x$, maar dat daaraan nog een factor $n^2 : m^2 (4n - 3m)$ moet worden toegevoegd, welke factor in het geval $\Delta b = 0$ tusschen $\beta = 0,3$ en $\beta = 0,5$ à 0,6 ongeveer 0,8 bedraagt (zie de bovenstaande tabel), wat te veel van 1 verschilt om te mogen worden verwaarloosd.

De fout, door VAN DER WAALS gemaakt, is volgens § 2 daardoor ontstaan, dat hij geloofde voor $RT_k : (1 + x)$ en p_k wel waarden te mogen aannemen, welke niet verschillen (tenminste weinig verschillen) van de overeenkomstige waarden bij niet-associeerende stoffen.

De berekening evenwel (door mij reeds in 1908 in het geciteerde TEYLER-stuk gegeven) leert heel iets anders: de afwijking kan b.v. bij p_k (met $\Delta b = 0$) meer dan 54 % bedragen.

Het vinden van een te groote waarde voor $(T_k : p_k) : (s : s_0)$, nl. 5,43 inpl. v. ongeveer 4,8 wijst er met noodzakelijkheid op, dat bij CH_3OH de grootheid $\Delta b : b$ een vrij groote negatieve waarde zal bezitten, en wel ongeveer —0,2. Ware β ongeveer ${}^1/_3$, dan zou $b = (1 - \beta)\,{}^1/_2\, b_2 + \beta b_1 = {}^1/_3\, b_2 + {}^1/_3\, b_1$ zijn, en er zou uit

$$\frac{\Delta b}{b} = \frac{-\,{}^1/_2\, b_2 + b_1}{{}^1/_3\, b_2 + {}^1/_3\, b_1} = -\,0,2$$

voor de verhouding ${}^1/_2\, b_2 : b_1$ volgen $16 : 13 = 1,23$, d. w. z. de dubbele moleculen zouden ongeveer 1,23 maal zoo groot zijn als twee enkele moleculen — hetgeen volstrekt niet onmogelijk is.

5. Ik vestig er bij deze gelegenheid tevens de aandacht op, dat in § 7, p. 40—42 van het geciteerde TEYLER-stuk ook de grootheid $f=\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$ bij associeerende stoffen door mij is berekend. Wanneer de dissociatiewarmte q der dubbele moleculen $=0$ mag worden gesteld, wordt voor f gevonden (zie formule (28) l.c.):

$$f=f_0\times\frac{n}{4n-3m},$$

of wanneer $\Delta b=0$ is:

$$f=f_0\times\frac{(1-\beta)(1-{}^9/_8\,\beta+{}^3/_8\,\beta^2)}{1+\beta-3\beta^2+{}^3/_2\,\beta^3},$$

waarin de factor van f_0 zoowel bij $\beta=0$ als bij $\beta=1$ wederom de waarde 1 aanneemt. Voor $\beta={}^1/_3$ is de waarde echter $16:19=0{,}84$, waardoor de normale waarde 7 tot ongeveer 5,9 zou dalen. Daar nu f bij methylalcohol >7 wordt gevonden, en wel $=$ ongeveer 8,6 (zie KUENEN, Die Zustandsgleichung, p. 142, waar opgegeven is $3{,}75\times2{,}30$), zoo zoude de factor van f_0 inplaats van 0,84 ongeveer 1,2 moeten zijn. D.w.z. Δb *niet* $=0$, en wel weder *negatief* — of ook de waarde van q (zie de uitvoerige formule bij TEYLER, p. 42) zou bovendien van 0 verschillend, en wel *positief* moeten wezen.

Fontanivent sur Clarens, 1 Mei 1914.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt aan: Onderzoekingen verricht met ondersteuning van het VAN DER WAALS-fonds N°. 8. K. W. WALSTRA. *De waterstofisotherm van* 20° C. *en van* 15°.5 C. *tusschen* 1 *en* 2200 *atm.*

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

§ 1. *Aansluiting der waarnemingen beneden* 1000 *Atm. aan* SCHALKWIJK's *Isotherm.*

Voor elke der in de vorige Mededeeling opgegeven waarnemingsreeksen hebben we een empirische vergelijking bepaald, van de gedaante:

$$PV=a+b\,D+c\,D^2+d\,D^4.$$

Aangezien door deze vergelijking met 4 viriaalcoefficiënten slechts waarnemingsreeksen beneden 1000 Atmosferen kunnen worden voorgesteld, zoo treden ook deze dan voorloopig alleen in beschouwing. Het verkregen waarnemingsmateriaal boven 1000 Atmosferen zal nog aanzienlijk uitgebreid moeten worden, om met dezelfde zekerheid de volgende viriaalcoefficiënten te kunnen berekenen.

Wil men van bovenstaande vergelijking nu a, b, c, en d bepalen, dan krijgt men voor elke waarnemingsreeks een aantal vergelijkingen, gelijk aan het aantal waarnemingen, en dan met 4 onbekenden. Deze vergelijkingen op te lossen volgens de methode der kleinste quadraten is niet doenlijk, aangezien de normaalvergelijkingen dan nagenoeg identiek worden, hetgeen ook van te voren reeds is in te zien. Met vrucht hebben we de methode van Prof. E. v. d. Sande Bakhuijzen toe kunnen passen, welke indertijd ook te Leiden voor

$T = 20°$. 5/6 November 1912.

P	$PV(W)$	$PV(B)$	(W)-(B)
959.97	1365.48	1365.48	0.00
744.10	1246.42	1246.43	−0.01
567.53	1146.91	1146.81	+0.10
478.09	1096.26	1096.42	−0.16
377.13	1039.49	1039.49	0.00
296.22	994 18	993.95	+0.23
236.36	960.26	960.42	−0.16
188.42	933.57	933.56	+0.01

$PV = 829.71 + 445.08\,D + 353.40\,D^2 + 197.28\,D^4$

$T = 20°$. 21 November 1912.

P	$PV(W)$	$PV(B)$	(W)-(B)
579.72	1068.76	1068.76	0.00
378.48	963.11	963.11	0.00
283.02	913.49	913.49	0.00
132.69	836.52	936.49	+0.03
129.26	834.66	834.66	0.00
124.90	832.58	832.55	+0.03

$PV = 770.50 + 371.45\,D + 272.26\,D^2 + 192.62\,D^4$.

$T = 20°$. 11/12 December 1912.

P	$PV(W)$	$PV(B)$	(W)-(B)
787.15	1281.24	1281.25	−0.01
401.68	1061.99	1062.00	−0.01
356.38	1036.25	1036.21	+0.04
320.29	1015.72	1015.76	−0.04
295.67	1001.91	1001.81	+0.10
276.70	991.07	991.12	−0.05
245.36	973.55	973.51	+0.04
234.38	967.40	967.35	+0.05
224.36	961.70	961.75	−0.05
214.20	956.05	956.11	−0.06

$PV = 842.61 + 409.64\,D + 423.18\,D^2 + 191.36\,D^4$.

$T = 20°$. 10 Februari 1913.

P	$PV(W)$	$PV(B)$	(W)-(B)
962.27	1516.32	1516.32	0.00
638.16	1315.97	1315.97	0.00
469.04	1209.92	1209.92	0.00
216.67	1051.80	1051.80	0.00

$PV = 923.03 + 508.75\,D + 552.10\,D^2 + 296.55\,D^4$.

de berekeningen van AMAGAT's opgaven gebezigd is. (Zie Comm. 71) In hoeverre we geslaagd zijn in het bepalen der empirische vergelijkingen, mag blijken uit de volgende tabellen. Naast elkaar staan daarin opgegeven P, $PV(W)$ — waargenomen druk en druk $\times$ volume —, en $PV(B)$ — berekend met het bekende volume uit de empirische vergelijking; (W)—(B) het verschil tusschen het uit de waarneming en het uit de formule volgende product PV.

$T = 20°$. 11/12 Februari 1913.

P	$PV(W)$	$PV(B)$	(W)-(B)
932.37	1469.32	1469.32	0.00
620.57	1279.75	1279.75	0.00
457.19	1179.37	1179.37	0.00
211.93	1029.03	1209.03	0.00

$PV = 904.53 + 499.85\,D +$
$+ 494.67\,D^2 + 298.61\,D^4$.

$T = 20°$. 22/24 April 1913.

P	$PV(W)$	$PV(B)$	(W)-(B)
947.76	1209.81	1209.81	0.00
698.53	1086.84	1086.84	0.00
389.22	930.78	930.78	0.00
339.64	905.45	905.45	0.00

$PV = 732.67 + 358.69\,D +$
$+ 257.51\,D^2 + 101.20\,D^4$.

$T = 20°$. 4 Juni 1913.

P	$PV(W)$	$PV(B)$	(W)-(B)
740.81	888.01	888.01	+ 0.00
507.30	794.23	794.22	+ 0.01
358.07	734.12	734.12	+ 0.00
147.42	650.71	650.68	+ 0.03
136.13	646.28	646.30	— 0.02

$PV = 596.07 + 207.24\,D +$
$+ 147.31\,D^2 + 34.13\,D^4$.

Om nu na te gaan of deze waarnemingsreeksen met elkaar in overeenstemming zijn, kan men ze direct op elkaar aansluiten. We hebben dat indertijd ook gedaan en eene onderling slechts geringe afwijking gevonden. Ook is het mogelijk te trachten alle waarnemingsreeksen aan SCHALKWIJK's isotherm aan te sluiten, en dan tevens deze onderling te vergelijken. Maar dan moet er eerst reden zijn te veronderstellen, dat eene aansluiting aan SCHALKWIJK's waarnemingen mogelijk is, en dit was al spoedig gebleken. Toen in December 1912 nog slechts drie waarnemingsreeksen gevonden waren, hebben we uit die, welke het grootst aantal waarnemingen

bevatte (11/12 Dec. 1912) eene empirische vergelijking berekend uit vier der waarnemingen, nl. bij 787.15, 401.68, 320.29, 276.70 Atm.

De andere waarnemingen dezer reeks bleken goed in overeenstemming met de gevonden vergelijking:

$$PV = 841.70 + 415.09\,D + 414.10\,D^2 + 198.16\,D^4.$$

Ook de beide waarnemingsreeksen van Nov. 1912 bleken hiermee in overeenstemming te zijn. Nu werd eene vergelijking met SCHALKWIJK's waarnemingen beproefd door reductie van de bovenstaande vergelijking tot eene met denzelfden viriaalcoefficient a als SCHALKWIJK nl. $a = 1.07258$. Deze gereduceerde vergelijking wordt dan:

$$PV = 1.07258 + 0.0_3 6740\,D + 0.0_6 8569\,D^2 + 0.0_{12} 6659\,D^4,$$

terwijl SCHALKWIJK opgeeft:

$$PV = 1.07258 + 0.0_3 6671\,D + 0.0_6 993\,D^2.$$

Deze vergelijking geldt van 8 tot 60 Atm., de onze van 200 tot 800 Atm., maar we gaan nu trachten naar het gebied der lagere drukken te extrapoleeren, om deze extrapolaties met SCHALKWIJK te vergelijken.

De verschillen komen het best tot hun recht, door bij verschillende waarden voor D het product PV uit beide vergelijkingen te bepalen en deze producten zijn in de volgende tabellen vereenigd. $PV(S)$ is dan berekend uit de vergelijking van SCHALKWIJK met 3 viriaalcoefficienten; $PV(V)$ uit onze voorloopige vergelijking.

D	$PV(S)$	$PV(V)$	(V)-(S)
1	1.0733	1.0733	0.0000
10	1.0794	1.0794	0.0000
20	1.0863	1.0864	+0.0001
30	1.0935	1.0936	+0.0001
40	1.1009	1.1009	0.0000
50	1.1085	1.1084	—0.0001
60	1.1162	1.1161	—0.0001
70	1.1242	1.1240	—0.0002
80	1.1324	1.1320	—0.0004
90	1.1406	1.1402	—0.0004

D	$PV(S)$	$PV(V)$	(V)-(S)
100	1.1492	1.1486	—0.0006
200	1.2457	1.2427	—0.0030
300	1.3621	1.3573	—0.0048
400	1.4983	1.4963	—0.0020
500	1.6544	1.6654	+0.0110
600	1.8303	1.8718	+0.0415
700	2.0261	2.1241	+0.0980
800	2.2418	2.4330	+0.1912
900	2.4773	2.8102	+0.3329

De aldus gevonden afwijkingen van hetgeen uit SCHALKWIJKS vergelijking volgt, met de extrapolaties uit onze voorloopige vergelijking

bleken verrassend klein. Bij een dichtheid 100 of P = ± 115 Atmosferen druk is het verschil eerst grooter dan 1 per 2000, maar dit is dan ook ver buiten het gebied van SCHALKWIJKS waarnemingen. Bij $D = 200$ of P = ± 250 Atm. wordt het verschil 1 per 400. Later neemt het weer af en krijgt tegengesteld teeken, maar $D = 500$ of P = ± 800 Atm. ligt dan ook al weer buiten het gebied van onze waarnemingsreeks.

Gebleken is hieruit, in verband met de onderlinge correspondentie der waarnemingsreeksen, de mogelijkheid eener aansluiting op SCHALKWIJK.

Om nu de 7 waarnemingsreeksen gelijktijdig, zoowel onderling te kunnen vergelijken, als aan te sluiten op SCHALKWIJK, hebben we de 7 empirische vergelijkingen gereduceerd zoodanig, dat ze voor $D = 300$, $PV = 1.3573$ geven. Dit is dan overeenkomstig de tabel op deze pagina. De vergelijkingen worden dan:

I $PV = 1.06625 + 0.0_3 73496\,D + 0.0_6 75009\,D^2 + 0.0_{12} 69144\,D^4$. 5/6 Nov. 1912.
II $PV = 1.06917 + 0.0_3 71540\,D + 0.0_6 72697\,D^2 + 0.0_{12} 99111\,D^4$. 21 Nov. 1912.
III $PV = 1.07375 + 0.0_3 66523\,D + 0.0_6 87561\,D^2 + 0.0_{12} 64295\,D^4$. 11/12 Dec. 1912.
IV $PV = 1.06990 + 0.0_3 68353\,D + 0.0_6 85981\,D^2 + 0.0_{12} 62047\,D^4$. 10 Febr. 1913.
V $PV = 1.06893 + 0.0_3 69806\,D + 0.0_6 81640\,D^2 + 0.0_{12} 68826\,D^4$. 11/12 Febr. 1913.
VI $PV = 1.05753 + 0.0_3 74726\,D + 0.0_6 77437\,D^2 + 0.0_{12} 63400\,D^4$. 22/24 April 1913.
VII $PV = 1.07341 + 0.0_3 67205\,D + 0.0_6 86024\,D^2 + 0.0_{12} 64632\,D^4$. 4 Juni 1913.

Bij 407.19 Atm. (300 × 1.3573) zijn nu de waarnemingsreeksen op elkaar herleid.

Uit deze vergelijkingen berekenen we eerst het product PV voor de dichtheden 100, 200, 300, 400 en 500, voorzoover de daarbij behoorende drukken in het waarnemingsgebied der reeks liggen en overeenstemming verwacht mag worden. We vinden dan:

D	100	200	300	400	500
I	1.1491	1.2429	1.3573	1.4961	—
II	1.1491	1.2428	1.3573	1.4963	1.6654
III	—	1.2426	1.3573	1.4959	1.6641
IV	—	1.2423	1.3573	1.4963	1.6650
V	—	1.2419	1.3573	1.4967	1.6653
VI	—	—	1.3573	1.4966	1.6644
VII	—	1.2430	1.3573	—	—
Gem.	1.1491	1.2427	1.3573	1.4963	1.6648

Naast de onderlinge overeenstemming treft hier de overeenstemming der gemiddelde waarden PV met de voorloopig bepaalde. We nemen daarom dit gedeelte der tabel over met de gemiddelde waarden $PV(G)$ daarnaast.

D	$PV(S)$	$PV(V)$	$PV(G)$
100	1.1492	1.1486	1.1491
200	1.2457	1.2427	1.2427
300	1.3621	1.3573	1.3573
400	1.4983	1.4963	1.4963
500	1.6544	1.6654	1.6648

Ons restte dus nog eene vergelijking op te stellen, welke aan de laatste tabel der gemiddelde waarden voldoet, met $a = 1.07258$ overeenkomstig de isotherme van SCHALKWIJK. Deze eindvergelijking voor het gemak met 5 viriaalcoefficienten opgesteld, wordt,

$$(E). \qquad PV = 1.07258 + 0.0_{3}6763D + 0.0_{6}88215D^{2} + \\ + 0.0_{12}66954D^{4} - 0.0_{18}151D^{6}.$$

Deze vergelijking nu geeft niet alleen al onze waarnemingen zoo goed mogelijk weer, maar de overeenkomst met SCHALKWIJK's resultaten blijkt zelfs beter te zijn dan bij de voorloopige berekening, 't geen men uit de volgende tabel ziet.

D	$PV(S)$	$PV(E)$	(E)-(S)
1	1.0733	1.0733	0.0000
10	1.0794	1.0794	0.0000
20	1.0863	1.0864	+0.0001
30	1.0935	1.0936	+0.0001
40	1.1009	1.1010	+0.0001
50	1.1085	1.1086	+0.0001
60	1.1162	1.1163	+0.0001
70	1.1242	1.1242	0.0000
80	1.1324	1.1324	0.0000
90	1.1406	1.1406	0.0000
100	1.1492	1.1491	−0.0001

De eindvergelijking mag dus geacht worden het geheele gebied der isotherm beneden 1000 Atm. weer te geven. De aansluiting met SCHALKWIJK is volkomen tot $D = 100$, wat overeenkomt met eene spanning van 115 Atm. Omgekeerd blijkt dus, dat uit de verge-

lijking, waartoe SCHALKWIJK uit zijne waarnemingen van 8 tot 60 Atm. geraakt is, nl.

$$PV = 1.07258 + 0.0_3 6671 D + 0.06993 D^2,$$

tot ± 120 Atm. mag geextrapoleerd worden. Bij $D = 200$ Atm. of $P = 250$ Atm. wordt de fout, die dan gemaakt zou worden, reeds 3 per 1000. Voor grootere dichtheden tot $D = 500$ toe is het aantal viriaalcoefficienten 3 te klein. Het moet dan minstens 4 zijn. Aan SCHALKWIJK's vergelijking zonder meer een 4den coefficient toe te voegen gaat niet, wat blijkt uit de afwijkingen, die (zie tabel) nu positief, dan negatief zijn.

§ 2. *Vergelijking der waarnemingen bij* 15°.5 *met die van* AMAGAT.

We beschikken over éene waarnemingsreeks met 4 gegevens beneden 1000 Atm. en 3 daarboven (Zie Med. 7 pag. 1378). Uit de 4 gegevens beneden 1000 Atm. is een verg. berekend ter contrôle van de waarnemingen bij ± 100 Atm. (Zie vorige mededeeling). Ter vergelijking van onze gegevens met die van AMAGAT bij 15°.4, hebben we uit 6 waarnemingen een empirische verg. met 6 viriaalcoefficienten berekend. In de zevende waarneming bij 383 Atm. hebben we dan eene contrôle.

P	$PV(W)$	$PV(B)$	(W)-(B)
2255.8	1796.07	1796.07	0.00
1777.2	1582.42	1582.42	0.00
1383.9	1407.15	1407.15	0.00
932.37	1190.26	1190.26	0.00
684.79	1065.47	1065.47	0.00
383.29	916.64	916.66	—0.02
334.27	891.16	891.16	0.00

$$PV = 637.965 + 892.46 D - 735.72 D^2 + 1215.49 D^4 -$$
$$- 787.959 D^6 + 204.470 D^8.$$

Bij de opgave van PV bij 700 Atm. wordt deze vergelijking gereduceerd tot :

$$PV = 0.92967 + 0.0_2 18953 D - 0.0_5 22767 D^2 + 0.0_{11} 79888 D^4 -$$
$$- 0.0_{16} 10996 D^6 + 0.0_{23} 60639 D^8.$$

Het is nu voor de berekening het gemakkelijkst bij dezelfde volumeopgaven van AMAGAT de spanningen te vergelijken. We vinden dan:

V	*P*(Am.)	*P*(*B*)	(*B*)-(Am)
0.002234	700	700	0
0.002046	800	800.5	0.5
0.001895	900	904.7	4.7
0.001778	1000	1005.3	5.3
0.001685	1100	1101.8	1.8
0.001604	1200	1200.7	0.7
0.001533	1300	1301.6	1.6
0.001472	1400	1401.0	1.0
0.001418	1500	1500.9	0.9
0.001370	1600	1601.1	1.1
0.001326	1700	1704.2	4.2
0.001288	1800	1804.2	4.2
0.0012545	1900	1902.6	2.6
0 0012225	2000	2008.0	8.0
0.001194	2100	2113.6	13.6
0.0011685	2200	2220.2	20.2

Deze afwijkingen en speciaal de progressieve boven 2000 Atm. kunnen ook al door hunne onregelmatigheid, niet verklaard worden uit het temperatuursverschil van 0°.1. Dit zou bij 2000 Atm. nog maar een drukverschil van 0.6 Atm. geven. Verder zijn de afwijkingen te groot en te systematisch om als toevallige waarnemingsfouten te worden beschouwd. De meest voor de hand liggende verklaring, een systematische fout in de absolute drukmeting bij AMAGAT of ons, kan ook niet aanwezig zijn, daar deze bij groote en kleine drukkingen procentisch gelijke afwijking zou geven. Vermoedelijk zijn dezelfde oorzaken in 't spel, die ook aansluiting tusschen de waarnemingen van AMAGAT en SCHALKWIJK hebben belet.

Alkmaar, Juni 1914.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 140*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. „*Verdere proeven met vloeibaar helium 1. Het nabootsen van een moleculairen stroom van Ampère of van een permanenten magneet met behulp van een suprageleider*". (Vervolg).

§ 5. *Herhaling van de hoofdproef.* Bij de eerste proeven over het voortduren van een eenmaal in een gesloten suprageleider opgewekten stroom is wel, — altijd aangenomen dat niet tot nog toe onbekende magnetische eigenschappen eene belangrijke rol bij de waargenomen verschijnselen spelen, — vastgesteld, dat de verandering van dien stroom met den tijd gering is, doch voor het bedrag van die verandering kon alleen een bovenste grens worden opgegeven. Daar geen verandering van de stroomsterkte was waargenomen, werd deze bovenste grens bepaald door de onzekerheid in het meten van de stroomsterkte. Vast stond alleen, dat zoo de verandering meer bedroeg dan 10°/₀, zij gevonden had moeten worden.

Bij herhaling van de proef werd getracht de verandering zelf te bepalen of anders de bovenste grens er van, zooveel de voorwaarden onder welke gewerkt moest worden, dit toelieten, lager te trekken. Bij de proef werd hetzelfde suprageleidende loodklosje gebruikt als de vorige maal. De stroom werd in den gesloten geleider weder door inductie opgewekt, ten einde den stroomkring vrij te kunnen houden van andere verbindingen dan van aan elkaar gesmolten lood[1]). De meting geschiedde wederom door de werking van den in het proefklosje opgewekten stroom op een kompasje te compenseeren door die van een stroom in een hulpklosje. De inrichting was echter in zooverre verbeterd, dat het hulpklosje (van geïsoleerd koperdraad) zich in een glaasje met vloeibare lucht bevond, dat vast ten opzichte van het kompasje was opgesteld. Na eene eerste compensatie werd het proefklosje 180° om zijn verticale as gedraaid en met den omgekeerden stroom in het proefklosje weder gecompenseerd, uit het gemiddelde van beide waarnemingen werd het moment van het proefklosje afgeleid.

Mocht de afname werkelijk op de in de vorige Mededeeling aangegeven wijze uit den in Med. N°. 133 opgegeven microrestweerstand, $\frac{r_{1^0.8\,K.}}{r_{290^0\,K.}} = 0{,}5\,.\,10^{-10}$, of wegens $r_{290^0\,K.} = 734\,\Omega$[2]), $r_{1^0.8\,K.} = 37$ berekend kunnen worden, dan zou wegens $L = 10^7$, de relaxatietijd ongeveer 270000 seconden of 75 uur zijn. In drie uren zou de stroom dan 4°/₀ in sterkte afnemen. Het bestaan van eene dergelijke verzwakking

[1]) Beproefd zal thans worden suprageleidende stroomsluiters en verbrekers te vervaardigen.

[2]) Dit getal is juister dan het in Med. N°. 133 en N°. 140*b* opgegevene.

scheen met de verbeterde inrichting nog wel buiten twijfel te kunnen worden gesteld.

De herhaling van de hoofdproef geschiedde met een veld van 189 gauss bij een temperatuur van 1°.7 K. van het proefklosje. Er werd gedurende $2^1/_2$ uur bij den opgewekten stroom, die ongeveer het bedrag van 0.4 amp. had — (de mogelijk bestaande magnetisatie (of kringstroompjes in suprageleidend materiaal) is hierbij verwaarloosd) —, geen verandering waargenomen; toen moest opnieuw helium in den cryostaat geschonken worden, waarbij de temperatuur tijdelijk tot 4°.25 K. steeg. Gedurende het eerstvolgende uur werd daarop eene verandering waargenomen, die asymptotisch tot een nieuwe waarde van de stroomsterkte van ongeveer 0.36 amp. voerde, in welke gedurende $1\,^1/_2$ uur geen verdere verandering werd opgemerkt. De waarnemingen gedurende de twee zooeven genoemde perioden maken het waarschijnlijk, dat het bovengenoemde bedrag van $4^0/_0$ verandering in 3 uren niet is bereikt.

Intusschen konden de vormveranderingen, die de helium liquefactor en de cryostaat bij het vloeibaar maken en het inschenken van helium ondergaan, samen met een nulpuntsverandering voor het kompasje, dat zich, al is de magneet ook verwijderd, toch altijd in de nabijheid van machineriën en ijzermassa's bevindt, op de voor de stroomsterkte op verschillende oogenblikken gevonden waarde van invloed zijn geweest. De nauwkeurigheid der waarneming, naar de onderlinge afwijkingen te oordeelen, bleek meer te wenschen over te laten dan verwacht werd. Bij een nieuwe herhaling van de proef werden derhalve twee compensatieklosjes gebruikt, een om compensatie ten westen en een om compensatie ten oosten te weeg te brengen. Zij waren op een vorkvormig voetstuk, om verticale assen draaibaar, in glaasjes met vloeibare lucht zoodanig opgesteld, dat de afstand der beide draaiingsassen niet veranderen kon. Hetzelfde kompasje diende bij het compenseeren aan beide zijden. Stelpennen verzekerden aan de kompasjes telkens een onveranderden stand ten opzichte van het gebruikte compensatieklosje. Het gemeenschappelijk voetstuk kon op een slede evenwijdig aan zich zelf horizontaal verplaatst worden, en lettende op merkteekens kon men het weder in bepaalde richting en in bepaalden stand ten opzichte van de verticale draaiingsas van het proefklosje brengen. De draaiingsassen van het proefklosje en van de hulpklosjes waren met horizontale verdeelde cirkels, die langs een merkteeken liepen, voorzien. De meting bestond uit 8 aflezingen in de voor de hand liggende combinaties van 4 standen bij compensatie links en 4 standen bij compensatie rechts.

Bij herhaling van de proef met deze verbetering werd tevens

gezorgd dat de in het proefklosje opgewekte stroomsterkte bleef beneden die, in welke bij de vorige proef ook op de temperatuur van 4°.25 K. geen verdere verandering was opgemerkt. De stroomsterkte werd nl. slechts tot 0,22 amp. (benaderde waarde, op dezelfde wijze als de overige waarden van stroomsterkte uit het waargenomen moment van de klos berekend) opgevoerd. Bijschenken van helium in den cryostaat zou dus niet op de wijze, als bij de vorige proef vermoedelijk het geval was geweest, kunnen schaden. Er werd gewerkt bij 2° K. In het begin werd weder eene daling waargenomen, die echter onzeker is, o. a. door bij deze waarnemingen nog niet voldoende geëlimineerde mogelijke vormverandering van den toestel of nulpuntsverandering van het kompas. In drie uren volgende op deze periode werd geene verandering waargenomen, de laatste waarneming gaf zelfs eene kleine vermeerdering. Ook nu kon echter niet meer dan eene zekerheid tot op 2°/₀ van het gemeten moment gewaarborgd geacht worden, en daar het ditmaal niet gelukte de proef na de zooeven genoemde drie uren verder voort te zetten, kon weder alleen een bovenste grens voor de verandering worden aangegeven, die dan voor stroom en magnetisatie samen op $^2/_3$ procent zou moeten worden gesteld. Het vorige samenvattende mag men het wel waarschijnlijk achten, dat de verandering van den stroom minder dan 1°/₀ per uur bedraagt en de relaxatietijd op meer dan 4 etmalen kan worden gesteld.

§ 6. *Bovenste grens van den microrestweerstand volgens deze proeven.* Tot nog toe heeft het rekenen met een ondersteld en microrest weerstand, die beneden de drempelwaarde van stroomsterkte weder aan de wet van Ohm gehoorzaamt, geene moeilijkheden opgeleverd. Gaan wij daarmede voort, zoo kan de bovenste grens van dezen microrestweerstand van lood, voor welken bij 1°.8 K. in Med. N°. 133 gevonden werd $0{,}5 \cdot 10^{-10}$ van den gewonen weerstand bij 0° C., op grond van het nu waargenomene weder iets verder geschoven worden en nu gesteld worden op $0{,}3 \cdot 10^{-10}$ à $0{,}2 \cdot 10^{-10}$ van den weerstand bij de gewone temperatuur.

§ 7. *Herhaling van contrôleproeven.* In de vorige mededeeling worden behalve de hoofdproef eenige andere vermeld. Enkele van deze zijn eveneens herhaald.

Het gelukte wederom niet de proef, bij welke de windingen evenwijdig aan het veld gesteld moeten worden, het klosje in het veld wordt afgekoeld tot beneden het sprongpunt en dan dit veld wordt opgeheven, zoo te verichten, dat geen afwijking van de na de verwijdering van den magneet bij den toestel gebrachte kompasnaald

overbleef. Er werd na werking van een veld van 400 gauss bij 4°.25 K. een stroom van 0,1 ampère in het klosje gevonden. Voor een veld van 189 gauss zooals voor de andere proeven gebruikt was, zou daaruit (bij evenredigheid) volgen 0,045 ampère, terwijl bij de hoofdproef bij dezelfde temperatuur en hetzelfde induceerend veld gevonden werd 0,4 ampère.

Beter uitkomst gaf de proef, waarbij in het klosje eerst een stroom wordt opgewekt — analoog aan de door WEBER ter verklaring van het diamagnetisme ingevoerde stroomen in weerstandslooze banen —, die vervolgens door het opheffen van het veld weder vernietigd wordt. Er werd nu een bijna volkomen compensatie gevonden. De proef geschiedde door het aanbrengen en daaropvolgend opheffen van een veld van 189 gauss. Deze proef is van bijzonder belang, omdat de in de vorige mededeeling aangevoerde — doch tevens onwaarschijnlijk geachte — hypothese, dat de magnetische eigenschappen van het materiaal van het klosje bij de verschijnselen eene belangrijke rol zouden spelen, hiermede zeer zwak komt te staan.

Omtrent de werking van het magnetisch veld der aarde zij opgemerkt, dat de stroom in het klosje, wanneer dit met de windingen loodrecht op den meridiaan gebracht wordt, in een der standen Noord—Zuid eene iets kleinere en in de andere een iets grootere waarde zal aannemen, dan in den stand Oost—West, waarin wij onderstellen dat de stroom is opgewekt. Onze geleider, waarin de stroom zonder electromotorische kracht rondloopt, is wanneer hij aan de werking van een veld wordt blootgesteld het analogon van de moleculaire stroomen van Ampère (gevormd door rondloopende electronen), welke in de theorie van het magnetisme van LANGEVIN eene rol spelen, wanneer zij, in het veld gebracht, daarvan, overeenkomstig LORENTZ's theorie van het ZEEMAN-effect, de diamagnetische werking, ondervinden. In het geval van onze proeven was de werking echter te gering om lettende op de nauwkeurigheid, die hoogstens bereikt kon worden, in aanmerking te komen.

§ 8. (*Naschrift bij het ter perse gaan*). *Herhaling der proeven bij niet gesloten stroombaan.*

In het vorige is altijd ondersteld, dat de magnetische eigenschappen van het materiaal van het klosje slechts een ondergeschikte rol speelden bij de verschijnselen, die werden waargenomen wanneer de proeven er op ingericht waren om een voortdurenden stroom te doen ontstaan. En dit wel op grond zoowel van het verschil in de verschbijnselen bij het plaatsen van de windingen evenwijdig aan of loodrecht op het veld bij afkoeling in het veld, als van de compen-

satieverschijnselen bij het aanbrengen en opheffen van een veld wanneer de geleider reeds tot heliumtemperatuur is afgekoeld. Dat de verschijnselen, die onafhankelijk van het rondloopen van den stroom optreden aan het lood zelf zouden moeten worden toegeschreven, werd dan weder daaruit opgemaakt, dat zij uitgebluscht werden, zoodra de temperatuur van het klosje een weinig boven het kookpunt van helium stijgt en het punt overschreden wordt, dat voor het lood als sprongpunt van bijzondere beteekenis is.

Ten einde omtrent het aan het materiaal zelf toe te schrijven aandeel in de verschijnselen nadere opheldering te verkrijgen, werden de proeven herhaald nadat het looden sluitdraadje van de klos was doorgeknipt, zoodat de stroombaan niet meer gesloten was, (afgezien van mogelijke kortsluitingen in de klos.)

Er bestond ditmaal alleen gelegenheid de proeven, met uitzondering van éene, te nemen bij 4°,25 K. Intusschen schijnt er voorloopig geen bezwaar tegen om de uitkomsten toe te passen op de verklaring der onregelmatigheden, die bij de genomen hoofdproeven overbleven, al werden de laatste dan ook meest bij lagere temperatuur verricht.

Bij al de proeven bleek een bepaalde rest te blijven, die tot een tiende verminderde wanneer de windingen evenwijdig aan in plaats van loodrecht op het veld gesteld werden, en die in den laatsten stand vrij wel onafhankelijk van het veld was. Het bedrag wees op een moment equivalent met een stroom van 0,05 à 0,06 ampère in de gesloten gedachte windingen. Bij eene proef, de eenige waarbij de temperatuur lager dan 4°.25 K. (ongev. 3° K.) was, werd zelfs een moment overeenkomende met een stroom van 0,07 amp. geschat. De verschijnselen bij open stroomketen zijn dus belangrijk kleiner dan de bij de hoofdproeven opgemerkte. Het aandeel dat het geraamte van het klosje en het lood, zoolang het niet een gesloten stroombaan aanbiedt, in de verschijnselen heeft, schijnt wel altijd minder dan $^1/_4$ van het geheel bij de hoofdproef te kunnen worden gesteld.

Nu de stroombaan in het klosje niet suprageleidend gesloten behoefde te zijn konden nog een paar andere contrôle proeven worden genomen.

In de eerste plaats werd bij de gewone temperatuur met behulp van een ballistischen galvanometer de inductie gemeten die in de windingen door het aanbrengen en opheffen van den stroom outstaat wanneer de windingen zich in den stand bevinden, waarin zij bij de proef evenwijdig aan het veld werd ondersteld. Deze bleek $^1/_{20}$ te zijn van de inductie bij den stand loodrecht op het veld. Deze waarneming draagt bij om de waargenomen restverschijnselen bij de proeven in helium met voor evenwijdig aan het veld gehouden stand van de windingen te verklaren.

Verder werd een bekende stroom door het klosje gezonden en deze stroom door compensatie gemeten op dezelfde wijze als het moment van het proefklosje bij de proeven met gesloten geleider. Uit deze metingen zou — een punt, dat nog nader zal moeten worden nagegaan — tot kortsluiting in het vloeibare helium van een paar lagen der windingen van het proefklosje moeten worden besloten. Na het openen van den stroomketen bleef een remanent moment als vroeger in het klosje over, dat bij verhooging van de temperatuur tot even boven die van het helium uitbluschte.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. 140*d*, uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. *Verdere proeven met vloeibaar helium. K. Verschijnselen van beginnende paramagnetische verzadiging.*

De vraag of paramagnetische stoffen bij hooge veldsterkten verzadigingsverschijnselen vertoonen zullen, heeft steeds groote belangstelling gewekt. Al was het niet aan te nemen, dat de susceptibiliteit ook bij grootere velden dan bereikbaar waren, zich onafhankelijk van het veld zou toonen, bij de grootste over welke men beschikte bleek dit tot nog toe het geval. De theorie van LANGEVIN kwam verklaren waarom alle pogingen paramagnetische verzadigingsverschijnselen te vinden tot nog toe onvruchtbaar moesten blijken. De magnetisatie blijkt volgens deze theorie bepaald te worden door eene grootheid $a = \frac{\sigma_m H}{RT}$, waar σ_m het magnetisch moment der moleculen per grammolecuul, R de gasconstante, T de absolute temperatuur en H het veld is. Zoolang a niet waarden boven 0,75 aanneemt, ontsnappen de veranderingen van de susceptibiliteit met het veld aan de gewone methode van waarneming en bij gewone temperaturen geeft zelfs een zoo sterk paramagnetische stof als de zuurstof bij een veld van 100.000 voor a nog slechts de waarde van ongev. 0,05. Reeds bij gelegenheid van het 2e Internationale Koudecongres te Weenen (1910) heb ik er op gewezen, dat deze verklaring in het verlagen van de temperatuur den weg aangeeft, langs welken men tot de waarneming van de paramagnetische verzadigingsverschijnselen zou kunnen komen, en dat voor de studie van deze de heliumtemperaturen het meest geschikt zijn. Immers daar men tot absolute temperaturen, die 70 ja 150 maal kleiner zijn dan die van de gewone omgeving, kan afdalen, bereikt men hetzelfde alsof men de veldsterkte, bij welke men onderzoekt, tot het 70 of 150-voudige opvoert.

Aan mijn groot verlangen om langs dezen weg het — ook voor de

door WEISS opgestelde theorie van het ferromagnetisme — fundamenteele vraagstuk der paramagnetische verzadiging aan te vatten, heb ik dezer dagen eindelijk kunnen voldoen [1]). In de eerste plaats was het noodig over eene stof te beschikken, waarvan kon worden vermoed, dat zij de wet van CURIE, tot welke ook de theorie van LANGEVIN voert, tot bij heliumtemperaturen zou volgen. In de tweede plaats, dat deze stof een sterke σ_m had. Beide eigenschappen meende ik vereenigd te vinden in het mij reeds vroeger door Prof. URBAIN welwillend ter beschikking gestelde gekristalliseerde gadoliniumsulfaat.

Volgens vroegere onderzoekingen samen met PERRIER en OOSTERHUIS verricht, was het gebleken, dat gadoliniumsulfaat tot bij het smeltpunt van waterstof de wet van CURIE volgt, en daarbij geen verzadigingsverschijnselen vertoont, die trouwens volgens de theorie van LANGEVIN dan van ferromagnetischen aard moesten zijn, daar paramagnetische bij de bereikbare waarde van a nog niet duidelijk waar te nemen zouden zijn geweest. Het aantal magnetonen volgens WEISS berekend is groot (38). Dat gadoliniumsulfaat ook nog bij helium temperaturen de wet van CURIE zou volgen, meende ik daaruit te mogen afleiden, dat het eene „verdunde" paramagnetische stof is. De atomen gadolinium bevinden zich gescheiden o.a. door het kristalwater op zeer groote afstanden van elkander, wat volgens Med. no. 139e van Dr. OOSTERHUIS en mij zeer bevordelijk is voor de geldigheid van de wet van CURIE tot bij zeer lage temperaturen.

De proeven hebben eene bevestiging van de theorie van LANGEVIN opgeleverd, die in alle gevalle qualitatief reeds volledig is. Om over de quantitatieve overeenstemming te oordeelen moeten nog verschillende correcties worden bestudeerd. De belangrijkste, die in het bijzonder niet te verwaarloozen is, wanneer men over de geldigheid van de wet van CURIE wil oordeelen, is de ontmagnetiseerende werking van de paramagnetisatie zelf. Immers de laatste bereikt buitengewoon groote waarden. Om dit in het oog te doen vallen vermeld ik, dat met 0,345 gram gadoliniumsulfaat bij ongeveer 2° K. in een veld van ongeveer 15 Kilogauss eene aantrekking van ruim 100 gr. werd waargenomen. Daarbij moet er op gelet worden, dat men op elkaar gepakte kristalletjes onderzoekt.

De metingen bestonden in het bepalen van de aantrekking in een niet-homogeen veld en geschiedden met dezelfde opstelling en dezelfde velden, terwijl het gadoliniumsulfaat in den cryostaat de eene

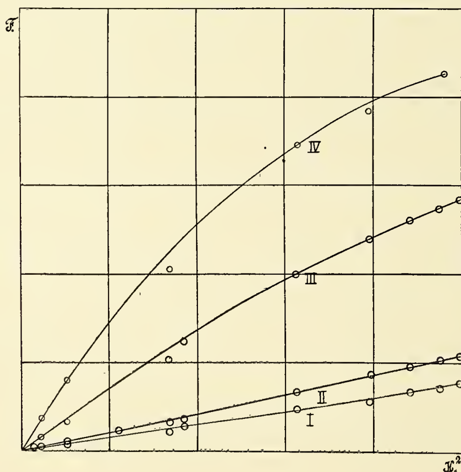
[1]) Voor eenigen tijd is n.l. een volgens het beginsel van WEISS en met diens vriendelijke raadgeving geconstrueerde electromagneet voor het gebruik gereed gekomen, waarvan het interferrum bij velden van 20000 voldoende plaats biedt voor proeven met vloeibaar helium.

maal omspoeld was door waterstof onder gewonen druk, een tweede maal door waterstof onder gereduceerden druk, daarna door helium kokende bij gewonen druk en eindelijk door helium verdampende bij 4 m.m.

De eerstgenoemde bepalingen bij het kookpunt van waterstof (20°.3 K.) dienden om de aantrekkende kracht op een bepaald punt bij een bepaalde veld sterkte te leeren kennen en de uit ballistische calibraties afgeleide daaraan te toetsen. Op de bijzonderheden der metingen en de inrichting der toestellen zullen wij terugkomen, wanneer de uitkomsten nauwkeurig quantitatief met de theorie van Langevin vergeleken zijn. Voorshands kan niet beslist worden in hoeverre er afwijkingen bestaan, die bijv. aan het niet geheel ontbreken van eene nulpuntsenergie, (hetwelk zich zoowel in den loop der verzadiging (*a*) als in de afwijking van de wet van Curie in kleine velden zal uiten), zouden kunnen worden toegeschreven. Zij schijnen echter niet zoo belangrijk dat zij het algemeene beeld zouden aantasten.

Bij deze eerste mededeeling meen ik mij te moeten bepalen tot het in de volgende teekening opgesloten vergelijkend overzicht, waarop ook de waarnemingsgetallen voldoende nauwkeurig zijn af te lezen. De krommen geven de waargenomen aantrekkende kracht als functie van het kwadraat van het uit eene calibratie kromme afgelezen veld in de hartlijn der polen.

Voor het geval dat de susceptibiliteit niet van het veld afhangt en de



topografie hiervan niet verandert, zouden het rechte lijnen zijn. De kromme I heeft betrekking op 20,°3 K., II op 14,°7 K., III op 4,°25 K., IV op 1,°9 K. Iedere afdeeling van de abscis geeft ongev. 90 kilogauss², iedere afdeeling van de ordinaat 25 gram. De verhouding van de kracht tot het kwadraat van het veld in de hartlijn der polen was afgezien van kleine veranderingen in de topografie van het veld $^1/_8$. De kleine afwijkingen van de rechte lijn bij de kromme voor 20°.3 K. zijn waarschijnlijk in de eerste plaats aan fouten in de topografie van het veld te wijten. Immers de vroegere nauwkeuriger bepalingen geven eene rechte lijn. Met behulp van de afwijkingen der waarnemingen van de rechte lijn voor 20.°3 K. zijn de lijnen voor de nog lagere temperaturen voorloopig gecorrigeerd. Deze blijken bij dezelfde waarden van het veld eene des te sterkere kromming aan te nemen naarmate men tot lagere temperaturen afdaalt, gelijk uit de theorie van LANGEVIN volgt. De tangens van den hellingshoek van de raaklijn bij den oorsprong schijnt binnen de grens van de nauwkeurigheid, die bij het verwaarloozen van (zie het boven aangevoerde) nog aan te brengen correcties verwacht kan worden, in overeenstemming met de wet van CURIE, omgekeerd evenredig met de absolute temperatuur te zijn, en de afwijking van de kromme van de raaklijn uitgedrukt door de verhouding van de ordinaat van de kromme tot de waarde van de ordinaat van de raaklijn bij dezelfde waarde van de absciss bij een bepaald veld, herinnert in het oog vallend aan de afwijking van de kromme van LANGEVIN die de magnetisatie als functie van het veld geeft op dezelfde wijze uitgedrukt. Het karakter der paramagnetische magnetisatie treedt in deze metingen bij de met vloeibaar helium te bereiken temperaturen zeer duidelijk aan het licht.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan mededeeling N°. 141^a uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST: *„Over het meten van zeer lage temperaturen. XXIV. Vergelijking van den waterstof- en den heliumthermometer van constant volume tot bij het vriespunt van waterstof onderling en met een platinaweerstandsthermometer."*

§ 1. *Inleiding.* De metingen, waarover deze mededeeling handelt, brengen eene reeks van onderzoekingen, die te Leiden ondernomen zijn om de schaal van de absolute temperaturen tot bij het vriespunt van waterstof vast te stellen, in zooverre tot een voorloopige afsluiting, dat nu ook door metingen met een differentiaalthermometer [1]) de directe vergelijking van de heliumschaal met de water-

[1]) Vergelijk ook H. KAMERLINGH ONNES, C. BRAAK en J. CLAY Med. N°. 101*a* Ztg.Versl. Nov. 1907 § 1 onder 4*b*.

stofschaal is verkregen, welke dienen moest om de door isothermbepaling zoowel voor de heliumschaal (in XIX van deze reeks) als voor de waterstofschaal (gedeeltelijk reeds in XVIII van deze reeks [1])) afzonderlijk vastgestelde correcties tot de absolute schaal van de temperaturen beneden 0° C. te toetsen. Wij verwijzen, wat de plaats van de onderlinge contrôle van deze correcties in het meer algemeene onderzoek over het meten van lage temperaturen, dat te Leiden wordt verricht, betreft, naar § 6 van Suppl. N°. 34*a*. De toetsing kon tot bij het vriespunt van waterstof worden uitgestrekt toen ook de compressibiliteit van waterstofdamp door KAMERLINGH ONNES en DE HAAS Med. N°. 127*c* Zittg. Versl. Juni 1912 was bepaald [2]. Onze vergelijking van de heliumschaal met de waterstofschaal met behulp van den differentiaalthermometer, die samenging met eene nieuwe calibratie van den Leidschen standaardplatinathermometer Pt_I' (vroeger Pt_I) heeft aangetoond dat er eene zeer bevredigende overeenstemming in de temperatuurbepaling verkregen is [3]).

§ 2. *De toestellen.*

Twee identieke thermometers uit Jenaglas 16^{III}, zooals vroeger door H. KAMERLINGH ONNES en C. BRAAK gebruikt, werden met een gemeenschappelijken manometer verbonden. De inrichting was verder geheel in overeenstemming met de vroeger gebezigde. De standaardmeter was in $^1/_5$ m.m. verdeeld en liet een directe schatting van $^1/_{50}$ m.m. toe. Hierdoor werd een groote en belangrijke besparing van tijd verkregen, daar het gebruik van het meet-oculair van den kathetometer overbodig werd. De hoeveelheid gas in de capillair werd bepaald met een hulpcapillair van veel grooter doorsnede, zooals door CHAPPUIS werd aangegeven.

Behalve de beide thermometerreservoirs bevatte de cryostaat nog den platinaweerstandsthermometer Pt_I' (zie verder § 4) en een groote pomp, die voor een goede circulatie van de vloeistof zorgde.

De waterstof en het helium waren beide door distillatie gezuiverd; beide waren vrij van andere gassen.

---

[1]) Zie noot 1, p. 175.

[2]) In die Mededeeling is ook een verschil ter sprake gebracht dat bestond tusschen de temperatuurbepaling met den waterstofthermometer volgens den daarmede gecalibreerden weerstandsthermometer Pt'_I en de temperatuurbepaling door extrapolatie van de isothermen. Volgens berekeningen van Dr. KEESOM naar aanleiding van het belangrijk onderzoek van SACKUR zou deze afwijking in verband kunnen staan met de theorie der quanten (Vergel. Suppl. N°. 30 en N°. 34 § 11). Bij bovengenoemde correcties tot de absolute schaal zijn mogelijke correcties volgens de quantentheorie verwaarloosd.

[3]) Gaarne betuigen wij hier onzen dank aan de Heeren Dr. W. H. KEESOM en P. G. CATH voor hunne hulp bij dit onderzoek.

§ 3. *Berekeningen.*

De temperatuur werd voor elk der beide tot differentiaalthermometer vereenigde thermometers berekend uit de formule gegeven in Comm. 95*e*, doch met enkele wijzigingen. De glasuitzetting $f(t)$ van het reservoir werd niet met de daar gegeven kwadratische formule berekend, doch uit een graphische voorstelling genomen, waarin de kromme door de experimenteel bepaalde punten werd gelegd en geëxtrapoleerd werd met behulp van de door Ch. Lindemann bepaalde uitzetting voor een andere glassoort. De invloed van deze andere temperatuurafhankelijkheid van de glasuitzetting bedraagt bij waterstoftemperaturen ongeveer $^1/_{100}{}^\circ$, bij alle andere temperaturen is ze van geen belang. Verder werd het volume in drie deelen verdeeld. *a.* Het reservoir op de temperatuur t van het bad. *b.* De capillair waarin de gemiddelde dichtheid van het gas met behulp van de hulpcapillair bepaald werd, zij is nl. evenredig aan $\frac{h_0}{h}$, waar h_0 de druk in de hulpcapillair bij 0°, h die bij de meting beteekent ; *c.* De staalcapillair en het volume om de spits, waarvan de temperatuur gelijk aan die van de kamer is.

Deelt men nu nog alle leden der bovengenoemde vergelijking door het volume van het reservoir, dan gaat deze over in :

$$\frac{H_t}{1+at}\left[1+f(t)+\frac{\beta}{V_0}+\frac{V_{cap}}{V_0}(1+at)\frac{h_0}{h}+\frac{V_{sch\,V}}{V_0}(1+at)\frac{273}{1+at_k}\right]=$$

$$=H_0\left[1+\frac{\beta}{V_0}+\frac{V_{cap}}{V_0}\frac{h_0}{h}+\frac{V_{sch\,V}}{V_0}\frac{273}{1+at_k}\right].$$

De voorloopige temperatuur, die noodig is voor het berekenen der verschillende correcties, werd uit den weerstand van $Pt_I{}'$ berekend. Zelfs $\frac{Ht}{H_0}$ geeft deze temperatuur voldoende nauwkeurig. De nulpuntsdruk voor den waterstofthermometer bedroeg $H_0 = 1191$ mm.[1]), voor den heliumthermometer $H_0 = 1124$ mm. Omstandigheden, welke hier niet ter zake doen, hadden verhinderd deze drukkingen meer gelijk te maken. Eene herhaling der bepalingen, waarbij dit wel het geval zal zijn, wordt beoogd. De spanningscoëfficient van waterstof bij den zooeven genoemden druk werd 0,0036628 genomen, voor helium

---

1) Bij deze drukkingen behoeft ook bij het smeltpunt van waterstof nog niet gelet te worden op den thermischen moleculairen druk volgens Knudsen (Verg. Suppl. N⁰. 34 § 7 en eene weldra te verwachten mededeeling van H. Kamerlingh Onnes en Weber over het bepalen van de temperaturen, die met vloeibaar helium bereikt kunnen worden.

0,0036614, de waarde door KAMERLINGH ONNES[1]) uit de isothermen van 0° C. en 100° C. afgeleid. Rekent men echter met den uit de isothermen van 20° C. en 100° C. afgeleiden spanningscoëfficient 0,0036617, dan vindt men na het aanbrengen van de bijbehoorende correcties op de absolute schaal weder nagenoeg dezelfde temperatuur.

§ 4. *De inrichtingen voor de weerstandsmeting. Over weerstandsthermometers.*

Voor de meting en vergelijking van weerstandsthermometers werden 2 identische differentiaalgalvanometeropstellingen volgens de methode van KOHLRAUSCH ingericht. De beide galvanometers kunnen van één plaats uit bediend worden, zoodat een vrijwel gelijktijdige meting mogelijk is. Hierdoor vallen bij het vergelijken van weerstandsthermometers alle onregelmatigheden in de verandering van de temperatuur van het bad weg. Gebruikt worden twee DEPREZ differentiaalgalvanometers van HARTMANN en BRAUN. Met een voorgeschakelden weerstand van $\pm 1000\,\Omega$ in ieder der wikkelingen zijn deze bij het meten van weerstanden kleiner dan $130\,\Omega$, zooals bij al onze thermometers, nagenoeg aperiodisch. De gevoeligheid is voldoende om met een stroomsterkte van ± 5 milliampères $\frac{1}{10000}\,\Omega$ te meten, terwijl ook de voorwaarde van evenredigheid der uitslagen met de stroomsterkte zeer goed vervuld is. Proefmetingen hebben aangetoond, dat met deze inrichting weerstanden van ongeveer $100\,\Omega$, gelijk onze thermometers bij de gewone temperatuur hebben, zonder eenige moeite op $\frac{1}{100000}$ vergeleken kunnen worden. Onze ervaringen met DEPREZ differentiaalgalvanometers, tenminste voor dit doel, waren daarbij zeer goede.[2])

Op de aangegeven wijze hebben wij tevens een veel grootere snelheid der meting bereikt, dan bij de in de vroegere Mededeelingen dezer serie behandelde methoden te verkrijgen was, en dit komt weder aan de nauwkeurigheid ten goede.

Wij moeten hier nog wijzen op de ervaringen opgedaan met die thermometers enkel uit glas en platina (Comm. 95*c*), bij welke ook de weerstandsdraad zelf op het glas vastgesmolten was. Voor temperaturen boven die van vloeibare lucht zijn zij niet ongeschikt, hoewel zij ook hier reeds minder constant zijn dan die met losliggenden draad. Na een onderdompeling in vloeibare waterstof bleek echter

[1]) H. KAMERLINGH ONNES. Meded. No. 102*b*. De waarde is hier met 0.0000001 verhoogd met het oog op de sinds voor $T_{0^\circ C.}$ aangenomen waarde 273.09, Vergel. H. KAMERLINGH ONNES und W. H. KEESOM. Die Zustandsgleichung. Math. Enz. V 10, Suppl. No. 23, Einheiten *c*, en § 82*b*.

[2]) Vergelijk JAEGER, Zeitschr. f. Instrumentkunde 1904.

hun weerstand omstreeks een tiende Ohm te zijn toegenomen. Ook iedere volgende onderdompeling in waterstof bracht nog blijvende weerstandsveranderingen mede, zoodat wij die, welke naast de andere met losliggenden draad in gebruik waren genomen, weder vervangen hebben door thermometers met vrijliggenden draad, gewonden op porceleinen buisjes met een ingebakken schroefdraad met *tweevoudige* spoed. Na een thermische voorbehandeling, bestaande in eenige indompelingen in vloeibare waterstof, gevolgd door matige verwarmingen, werden deze goed constant.

§ 5. *De resultaten.*

In de volgende tabel vindt men de resultaten van ons onderzoek.

TABEL I.

	t_{H_2}	t_{He}	θ_{H_2}	θ_{He}	$W_{Pt'I}$
	0				135.450
1	— 23.96	— 23.94	— 23.96	— 23.94	122.613
2	43.09	43.07	43.09	43.07	112.278
3	61.50	61.49	61.50	61.49	102.280
4	79.57	79.51	79.57	79.51	92.422
5	102.72	102.69	102.70	102.69	79.674
6	113.58	113.55	113.56	113.55	73.629
7	130.46	130.41	130.43	130.41	64.189
8	182.88	182.81	182.82	182.79	34.180
9	186.79	186.70	186.73	186.68	31.904
10	195.24	195.15	195.18	195.13	26.908
11	204.79	204.69	204.71	204.67	21.491
12	212.61	212.52	212.52	212.50	17.097
13	216.25	216.15	216.16	216.13	15.119
14	252.80	252.68	252.66	252.64	1.924
15	256.23	256.10	256.08	256.06	1.601
16	258.56	258.41	258.39	258.37	1.453
17	252.80		252.66		1.925
18	253.78		253.64		1.819
19	255.20		255.05		1.685
20	257.22		257.05		1.531

De eerste twee kolommen bevatten de waterstof en helium temperatuur zooals deze berekend werd met de boven aangegeven formule. Kolom 3 en 4 bevatten de op de absolute schaal gecorrigeerde temperaturen, afgeleid de eene maal uit den waterstof-, de andere maal uit den heliumthermometer, kolom 5 bevat den weerstand van den platinathermometer Pt'_I.

De overeenstemming is in het algemeen zeer bevredigend.

Reeds vroeger werd aangegeven, dat met gasthermometers van het bedoelde model een nauwkeurigheid van ongeveer $^1/_{50}{}^\circ$ bereikt zou kunnen worden. Onze metingen hebben aangetoond, dat dit werkelijk het geval is; slechts in een paar punten komt een grootere afwijking voor. Deze vindt eene gereede verklaring in eene onvolkomenheid, die bij eene herhaling zal worden vermeden. De cryostaat die gebruikt moest worden was nl. niet geheel symmetrisch gebouwd. Wanneer beide hulpcapillairen hun dienst deden was dit van minder bezwaar. Nu geraakte echter de heliumhulpcapillair behalve bij de voor ons meest belangrijke bepalingen nl. die bij de waterstoftemperaturen in het ongereede, zoodat de verdeeling van de temperatuur van de steel van den heliumthermometer voor de hoogere temperaturen uit de waarneming met de waterstofhulpcapillair moest worden afgeleid. Deze omstandigheid komt het meest in aanmerking bij de temperaturen waarbij het chloormethyl en de zuurstof onder gereduceerden druk verdampten, en waarbij ook juist de grootste afwijkingen overblijven.

Door de meting met Pt'_I werd eene aansluiting aan vroegere calibraties 1906 en 1907 mogelijk.

In de volgende figuur zijn de afwijkingen van de lineaire formule

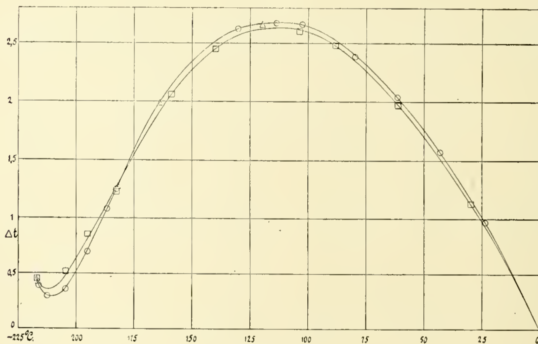


Fig. 1.

$= -243 - 243 \frac{W}{W_0}$ voorgesteld voor alle 3 calibraties, bij temperaturen boven — 217° C. De cirkeltjes hebben betrekking op de laatste calibratie 1913, de driehoekjes op 1907 de vierkantjes op 1906. Voor het berekenen van temperaturen in dit gebied werd in den laatsten tijd deze formule, met de bijbehoorende afwijkingskromme gebruikt.

De afwijkingen tusschen de calibratie van 1913 en 1907 zijn overal minder dan $^1/_{50}{}^e$ graad. Dat de verschillen met de eerste calibratie (1906) veel belangrijker zijn, moet ongetwijfeld worden toegeschreven aan eene mechanische behandeling van den draad. Na de eerste calibratie was deze n.l. gebroken en nieuw gewikkeld geworden. Het moet aan het toeval worden toegeschreven dat juist in de punten der 2e calibratie de afwijkingen zoo klein zijn.

§ 6. *Het gebied van bruikbaarheid bij lage temperaturen van den platina weerstandsthermometer. Weerstandsthermometer voor andere temperatuurgebieden.*

De in fig. 1 geteekende kromme doet terstond het eigenaardige gedrag van platina beneden — 200° in het oog vallen. Bij deze temperatuur treedt vrij scherp een verandering van richting op in de lijn die den weerstand als functie van de temperatuur aangeeft. In figuur 2 worden de afwijkingen van de boven gegeven formule in het zuurstofgebied nog eens voorgesteld, (cirkeltjes) en ook die voor de thermometers Pt_i (vierkantjes) en Pt_g (driehoekjes), die door Dr. C. Dorsman en ons ook onmiddellijk met den waterstof-thermometer vergeleken werden. Men ziet dat men hier met een specifieke eigenschap van platina te doen heeft, die het zeer weinig geschikt maakt, om in dit temperatuurgebied als thermometer gebruikt te worden, daar interpolaties met eenige nauwkeurigheid uitgesloten zijn. In het gebied der temperaturen beneden — 200° C. is dan ook aan den goud-thermometer boven den platina-thermometer de voorkeur te geven, waarop reeds door Kamerlingh Onnes en Clay [2]) gewezen werd.

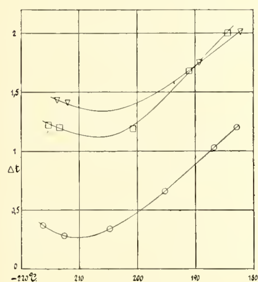


Fig. 2.

[1]) Inplaats van porcelein zou Marquart'sche massa in aanmerking komen.

[2]) Med N°. 95. Ook gebruikt bij Crommelin Med. N°. 140*a*.

Voor het gebied van waterstoftemperaturen komt o.a. de voor heliumtemperaturen zeer geschikte manganinthermometer, die trouwens ook reeds bij vloeibarelucht-temperaturen gebruikt kan worden, en in meer beperkte mate de constantaanthermometer meer in aanmerking.

Wij verwijzen hieromtrent op eene volgende Mededeeling van ons omtrent weerstandsmetingen in 't bijzonder ten dienste van de bepaling der specifieke warmte van kwik bij heliumtemperaturen.

§ 7. *Vergelijking van onze thermometers Pt_I' met andere platinaweerstandsthermometers.*

Om onze metingen met die van F. HENNING [1]) te vergelijken, werd gebruik gemaakt van formules van de gedaante:

$$\Delta R = M(R-1) + N(R-1)^2 \quad \text{en} \quad \alpha' = \frac{\alpha^2 N}{c} \qquad M = \frac{\alpha N}{c}(1-100c) - 1.$$

Dit geschiedde omdat er tegen directe bepaling van den temperatuurcoefficient door meting van den weerstand bij 0° C. en 100° C. die sedert de eerste calibratie nooit op eene temperatuur boven de gewone gebracht was, bezwaar bestond. Men vindt

t	$R = \frac{W}{Wo}$ (K.O. en H.)	$R = \frac{W}{Wo}$ (HENNING)	$10^5 \Delta R$	$R-1$
−23.96	0.90523	0.90449	74	0.09551
43.09	0.82893	0.82775	118	0.17225
61.50	0.75511	0.75340	171	0.24660
79.57	0.68233	0.67989	237	0.32011
102.72	0.58822	0.58492	330	0.41508
113.58	0.54359	0.54007	352	0.45993
130.46	0.47389	0.46986	403	0.53014
182.88	0.25234	0.24686	548	0.75314
186.79	0.23554	0.22998	556	0.77002

Deze getallen geven: $M = -0.0078758$

$N = -0.0007605.$

En verder $c = -0.30.10^{-5}$

$100\alpha' = 0.38821$

Het blijkt zoodoende, dat onze platinaweerstand wat haar constanten betreft, ligt tusschen de platina weerstanden N°. 1 en 7 die HENNING bij zijn onderzoek gebruikte, wat te verwachten was, omdat deze evenals onze weerstand van HERAEUS afkomstig en van onderen datum zijn. Het verschil met het door HENNING berekende getal ligt daarin, dat bij diens berekening onze calibratie van 1906 ten grondslag is gelegd, die van de thans bepaalde, met die van 1907 samenvattende (zie § 4), afwijkt.

[1]) Ann. der Phys. 4te Folge Bd. 40, 1913.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES en G. HOLST bieden aan eene mededeeling: *„Over den weerstand van zuivere metalen en den invloed van kleine bijmengselen bij zeer lage temperaturen."*

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen).

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer G. J. ELIAS: *„Over de vriespuntsverlaging tengevolge eener elastische deformatie."*

(Mede aangeboden door den Heer H. KAMERLINGH ONNES).

Een aantal jaren geleden leidde E. RIECKE [1]) uit thermodynamische beschouwingen af, dat een vast lichaam, onderworpen aan krachten, die eene uitrekking of samendrukking teweegbrengen, in het algemeen eene verlaging van het vriespunt zal vertoonen, ook op die plaatsen van het oppervlak, waar geen deformeerende krachten direct werkzaam zijn.

Dit geval kan men uitbreiden tot dat van een willekeurig gedeformeerd lichaam.

1. Zij de vrije energie per eenheid van massa ψ, en de dichtheid ϱ, dan zal de totale vrije energie van een zeker systeem bedragen

$$\Psi = \int \varrho \cdot \psi \; d\tau \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

waarbij de integratie uitgestrekt moet worden over alle materiëele elementen $\varrho \cdot d\tau$. Over den toestand van het systeem maken we verder geenerlei onderstellingen.

Stellen we ons nu voor, dat het systeem bij constante temperatuur eene oneindig kleine deformatie ondergaat. Deze deformatie zullen we steeds kunnen opvatten als te bestaan uit de oneindig kleine dilataties x_x, y_y, z_z, en de afschuivingen y_z, z_x, x_y, waarbij de bekende betrekkingen gelden

$$\left.\begin{array}{lll} x_x = \dfrac{\partial \xi}{\partial x} & y_y = \dfrac{\partial \eta}{\partial y} & z_z = \dfrac{\partial \zeta}{\partial z} \\ z_y = y_z = \dfrac{\partial \eta}{\partial z} + \dfrac{\partial \zeta}{\partial y} & x_z = z_x = \dfrac{\partial \zeta}{\partial x} + \dfrac{\partial \xi}{\partial z} & y_x = x_y = \dfrac{\partial \xi}{\partial y} + \dfrac{\partial \eta}{\partial x} \end{array}\right\} \quad . \quad (2)$$

als ξ, η, ζ de oneindig kleine verplaatsingen der punten van het systeem beteekenen.

Tengevolge van deze deformatie zal de vrije energie van het materieëlement $\varrho \, d\tau$ toenemen met het bedrag

[1]) E. RIECKE, Wied. Ann. 54 p. 731. 1895.

$$\varrho\, d\tau \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_x} x_x + \frac{\partial\psi}{\partial y_y} y_y + \frac{\partial\psi}{\partial z_z} z_z + \frac{\partial\psi}{\partial y_z} y_z + \frac{\partial\psi}{\partial z_x} z_x + \frac{\partial\psi}{\partial x_y} x_y\right) \quad . \quad (3)$$

Aan den anderen kant is er door de uitwendige krachten arbeid verricht. Zijn de componenten der gezamenlijke volumekrachten, die op het materiëele element $\varrho\, d\tau$ werken, $\varrho X d\tau$, $\varrho Y d\tau$, en $\varrho Z d\tau$, en de componenten van de gezamenlijke uitwendige spanningen, die op het oppervlakteëlement $d\sigma$ van het oppervlak, dat het systeem begrenst, werken, $p_x\, d\sigma$, $p_y\, d\sigma$ en $p_z\, d\sigma$, dan zal de totale arbeid der uitwendige krachten bedragen, aangezien de verplaatsingen ξ, η, ζ zijn,

$$\delta A = \int \varrho\,(X\xi + Y\eta + Z\zeta)\, d\tau + \int (p_x \xi + p_y\eta + p_z\zeta)\, d\sigma \quad . \quad (4)$$

Nu geldt algemeen als evenwichtsvoorwaarde, wanneer de temperatuur constant is,

$$\delta\Psi = \delta A \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

Uit (3), (4) en (5) verkrijgen we derhalve

$$\left.\begin{aligned} &\int \varrho \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_x} x_x + \frac{\partial\psi}{\partial y_y} y_y + \frac{\partial\psi}{\partial z_z} z_z + \frac{\partial\psi}{\partial y_z} y_z + \frac{\partial\psi}{\partial z_x} z_x + \frac{\partial\psi}{\partial x_y} x_y\right) = \\ &= \int \varrho\,(X\xi + Y\eta + Z\zeta)\, d\tau + \int (p_x\xi + p_y\eta + p_z\zeta)\, d\sigma \end{aligned}\right\} (6)$$

Onder gebruikmaking van de betrekkingen (2) verkrijgt men hieruit, na partiëele integratie

$$\left.\begin{aligned} &\int \Bigg[\xi \left\{\frac{\partial\psi}{\partial x_x} \cos(Nx) + \frac{\partial\psi}{\partial x_y} \cos(Ny) + \frac{\partial\psi}{\partial x_z} \cos(Nz)\right\} + \\ &+ \eta \left\{\frac{\partial\psi}{\partial y_x} \cos(Nx) + \frac{\partial\psi}{\partial y_y} \cos(Ny) + \frac{\partial\psi}{\partial y_z} \cos(Nz)\right\} + \\ &+ \zeta \left\{\frac{\partial\psi}{\partial z_x} \cos(Nx) + \frac{\partial\psi}{\partial z_y} \cos(Ny) + \frac{\partial\psi}{\partial z_z} \cos(Nz)\right\}\Bigg] \varrho\, d\sigma - \\ &- \int \Bigg[\xi \left\{\frac{\partial\left(\varrho \frac{\partial\psi}{\partial x_x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(\varrho \frac{\partial\psi}{\partial x_y}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(\varrho \frac{\partial\psi}{\partial x_z}\right)}{\partial z}\right\} + \eta \left\{\frac{\partial\left(\varrho \frac{\varrho\psi}{\partial y_x}\right)}{\partial x} + \right. \\ &\left. + \frac{\partial\left(\varrho \frac{\partial\psi}{\partial y_y}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(\varrho \frac{\partial\psi}{\partial y_z}\right)}{\partial z}\right\} + \zeta \left\{\frac{\partial\left(\varrho \frac{\partial\psi}{\partial z_x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(\varrho \frac{\partial\psi}{\partial z_y}\right)}{\partial y} + \right. \\ &\left. + \frac{\partial\left(\varrho \frac{\partial\psi}{\partial z_z}\right)}{\partial z}\right\}\Bigg] d\tau = \int \varrho(X\xi + Y\eta + Z\zeta) d\tau + \int (p_x\xi + p_y\eta + p_z\zeta)\, d\sigma \end{aligned}\right\} \quad . \quad (7)$$

Aangezien de grootheden ξ, η, ζ voor de verschillende punten van het systeem geheel onafhankelijk van elkaar zijn, verkrijgen we uit (7) de betrekkingen

$$\left.\begin{aligned} p_x - \varrho \left\{\frac{\partial\psi}{\partial x_x}\cos(Nx) + \frac{\partial\psi}{\partial x_y}\cos(Ny) + \frac{\partial\psi}{\partial x_z}\cos(Nz)\right\} = 0 \\ p_y - \varrho \left\{\frac{\partial\psi}{\partial y_x}\cos(Nx) + \frac{\partial\psi}{\partial y_y}\cos(Ny) + \frac{\partial\psi}{\partial y_z}\cos(Nz)\right\} = 0 \\ p_z - \varrho \left\{\frac{\partial\psi}{\partial z_x}\cos(Nx) + \frac{\partial\psi}{\partial z_y}\cos(Ny) + \frac{\varrho\psi}{\partial z_z}\cos(Nz)\right\} = 0 \end{aligned}\right\} \quad . \quad (8)$$

$$\left.\begin{aligned} X + \frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial\psi}{\partial x_x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial\psi}{\partial x_y}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial\psi}{\partial x_z}\right)}{\partial z} = 0 \\ Y + \frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial\psi}{\partial y_x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial\psi}{\partial y_y}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial\psi}{\partial y_z}\right)}{\partial z} = 0 \\ Z + \frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial\psi}{\partial z_x}\right)}{\partial x} + \frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial\psi}{\partial z_y}\right)}{\partial y} + \frac{\partial\left(\varrho\frac{\partial\psi}{\partial z_z}\right)}{\partial z} = 0 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Voeren we nu de in de elasticiteitstheorie gebruikelijke inwendige spanningen X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y in, dan gelden voor de componenten van deze spanningen op een element van het oppervlak

$$\left.\begin{aligned} X_N = X_x\cos(Nx) + X_y\cos(Ny) + X_z\cos(Nz) \\ Y_N = Y_x\cos(Nx) + Y_y\cos(Ny) + Y_z\cos(Nz) \\ Z_N = Z_x\cos(Nx) + Z_y\cos(Ny) + Z_z(\cos(Nz) \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (10)$$

Verder zal zijn in geval van evenwicht

$$p_x + X_N = 0 \qquad p_y + Y_N = 0 \qquad p_z + Z_N = 0 \quad . \quad . \quad (11)$$

Uit (8), (10) en (11) volgt nu

$$\left.\begin{aligned} X_x = -\varrho\frac{\partial\psi}{\partial x_x} \qquad Y_y = -\varrho\frac{\partial\psi}{\partial y_y} \qquad Z_z = -\varrho\frac{\partial\psi}{\partial z_z} \\ Y_z = Z_y = -\varrho\frac{\partial\psi}{\partial y_z} \qquad Z_x = X_z = -\varrho\frac{\partial\psi}{\partial z_x} \qquad X_y = Y_x = -\varrho\frac{\partial\psi}{\partial x_y} \end{aligned}\right\} (12)$$

De betrekkingen (12) in (9) ingevoerd geven nu de vergelijkingen

$$\left.\begin{aligned} X = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \\ Y = \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} \\ Z = \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

de bekende evenwichtsvoorwaarden voor een gedeformeerd systeem.

2. Beschouwen we thans een materieëlement, dat willekeurig gedeformeerd kan zijn. Den toestand hiervan kunnen we eene oneindig kleine variatie laten ondergaan. Wat de deformatie betreft, zal deze variatie bepaald zijn door zes van elkander onafhankelijke grootheden, drie dilataties, die de volumeverandering bepalen, en drie afschuivingen, die de vormverandering bepalen. Thermodynamisch gesproken is dus, behalve door de temperatuur, de toestandsvariatie van dit element (dat niet bepaald oneindig klein behoeft te zijn, mits het slechts als homogeen gedeformeerd is te beschouwen) door zes van elkander onafhankelijke grootheden bepaald. Uit (3) en (12) volgt nu, dat voor eene virtueele isotherme toestandsvariatie zal gelden voor de eenheid van massa

$$\delta\psi = -\frac{1}{\varrho}(X_x x_x + Y_y y_y + Z_z z_z + Y_z y_z + Z_x z_x + X_y x_y) \quad . \quad . \quad (14)$$

Gaan we uit van de eenheid van volume, en noemen we de vrije energie daarvan ψ', dan geldt hiervoor

$$\delta\psi' = -(X_x x_x + Y_y y_y + Z_z z_z + Y_z y_z + Z_x z_x + X_y x_y) \quad . \quad . \quad (15)$$

(Hierbij dient in het oog te worden gehouden, dat na de variatie het volume in het algemeen niet meer gelijk aan de eenheid zal zijn).

Nu geldt algemeen voor de vrije energie bij verandering van temperatuur, wanneer in de uitdrukking voor den uitwendigen arbeid bij eene oneindig kleine variatie geen term met δT als factor voorkomt,

$$\frac{\partial\psi}{\partial T} = -\eta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Voor virtueele toestandsveranderingen, waarbij ook de temperatuur eene verandering kan ondergaan, geldt derhalve

$$\delta\psi = -\frac{1}{\varrho}(X_x x_x + Y_y y_y + Z_z z_z + Y_z y_z + Z_x z_x + X_y x_y) - \eta\,\delta T. \quad (17)$$

Gaan we uit van de eenheid van volume, dan geldt

$$\delta\psi' = -(X_x x_x + Y_y y_y + Z_z z_z + Y_z y_z + Z_x z_x + X_y x_y) - \eta'\delta T\,. \quad (18)$$

wanneer η' de entropie der eenheid van volume voorstelt.

3. Beschouwen we thans een systeem, uit twee phasen bestaande, eene vaste en eene vloeibare. We nemen aan, dat het systeem in rust is. Zij het verder in zijn geheel onderworpen aan den hydrostatischen druk p, terwijl op het oppervlak der vaste phase, met uitzondering van dat deel, dat met de vloeibare phase in aanraking is, willekeurige deformeerende krachten werkzaam kunnen zijn;

volumekrachten sluiten we uit. In de vloeistof zal dientengevolge overal dezelfde hydrostatische druk p heerschen. Van het systeem vatten we een deel in het oog, dat een stukje van het grensvlak tusschen de vaste en de vloeibare phase bevat. Het oppervlak, dat het beschouwde deel van het systeem oegrenst, nemen we, voorzoover het binnen de vaste phase valt, als onveranderlijk van stand aan, terwijl we het, voorzoover het binnen de vloeibare phase valt, vormveranderingen kunnen laten ondergaan. Op dit laatste deel werkt dan overal de loodrecht gerichte hydrostatische druk p. Het deel der vaste phase, dat binnen het beschouwde deel van het systeem valt nemen we als homogeen gedeformeerd aan.

Laat het in 't oog gevatte deel van het systeem m_1 massaeenheden der vaste, m_2 massaeenheden der vloeibare phase bevatten. De richting van de normaal op het grensvlak, die wijst vanaf de vaste naar de vloeibare phase, noemen we N.

Voor het beschouwde deel van het systeem zijn de vrije energie, de massa, en het volume resp.

$$\left.\begin{aligned} \Psi &= m_1\,\psi_1 + m_2\,\psi_2 \\ M &= m_1 + m_2 \\ V &= m_1 v_1 + m_2 v_2 \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (19)$$

wanneer v_1 en v_2 resp. het volume van de massaeenheid der vaste en der vloeibare phase voorstellen.

We laten nu dit deel van het systeem eene virtueele verandering ondergaan. Daartoe laten we bij constante temperatuur eene kleine hoeveelheid van de eene phase in de andere overgaan. Daarmede zal eene verandering van het totale volume van het beschouwde deel van het systeem gepaard gaan. Wegens de boven gemaakte onderstellingen zal deze volumeverandering slechts kunnen plaats hebben, doordat het in de vloeibare phase gelegen deel van het oppervlak, dat het in 't oog gevatte deel van het systeem begrenst, van stand verandert. De vloeibare phase zal overigens niet van toestand veranderen. Teneinde ook de vaste phase in denzelfden toestand te laten blijven, dus de grootheden, die de deformatie bepalen, onveranderd te laten, zal het noodzakelijk zijn de spanningen aan het binnen de vaste phase gelegen deel van het grensoppervlak van het beschouwde deel van het systeem, oneindig kleine variaties te doen ondergaan. Aangezien dit deel van het grensoppervlak onveranderd blijft, zal hiervoor geen arbeid noodig zijn. De eenige hoeveelheid uitwendige arbeid, waarmede we rekening hebben te houden, zal die zijn, welke gepaard gaat met de verandering van het deel van het grensoppervlak, dat binnen de vloeibare phase gelegen is.

Stellen δm_1 en δm_2 de veranderingen der hoeveelheden der beide phasen voor, dan zal zijn, wegens (19),

$$\left.\begin{aligned} \delta\Psi &= \psi_1\,\delta m_1 + \psi_2\,\delta m_2 \\ 0 &= \delta m_1 + \delta m_2 \\ \delta V &= v_1 \delta m_1 + v_2 \delta m_2 \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (20)$$

De door uitwendige krachten verrichte arbeid bedraagt, in verband met bovenstaande uiteenzettingen,

$$\delta A = -p\delta V = -p\,(v_1\delta m_1 + v_2\delta m_2) \quad . \; . \; . \; . \quad (21)$$

Passen we nu de evenwichtsvoorwaarde (5) toe, dan verkrijgen we, gebruikmakende van (20 en (21),

$$\psi_1 + pv_1 = \psi_2 + pv_2 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (22)$$

Deze vergelijking stelt de evenwichtsvoorwaarde voor de beide phasen in het hier beschouwde geval voor.

4. Stellen we ons thans voor, dat het uit de beide phasen bestaande systeem eene reëele, oneindig kleine verandering ondergaat. De evenwichtsvoorwaarde (22) zal daarbij hare geldigheid behouden. Het is duidelijk, dat deze ons dan een verband zal opleveren tusschen de differentialen der veranderlijken.

Als veranderlijken, die den toestand bepalen, kiezen we voor de vaste phase de dilataties en afschuivingen $x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y$, benevens de temperatuur T, voor de vloeibare phase het volume v en de temperatuur T. De veranderlijken x_x, y_y, z_z, y_z, z_x en x_y rekenen we de waarde nul te bezitten in den toestand, waarvan we uitgaan (die echter niet „spanningsloos" behoeft te zijn). We zullen, teneinde het verschil tusschen een eventueel ten slotte bereikten eindtoestand (die niet oneindig weinig in mathematischen zin van den aanvangstoestand behoeft te verschillen) en den aanvangstoestand te kunnen onderscheiden van eene inderdaad oneindig kleine toestandsverandering, deze laatste voorstellen door $dx_x, dy_y, dz_z, dy_z, dz_x, dx_y$ in plaats van door $x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y$, die we zullen bezigen voor den eventueel te bereiken eindtoestand. Dit neemt niet weg, dat met de laatstgenoemde grootheden toch steeds gerekend wordt, alsof ze oneindig klein waren.

Aldus handelende verkrijgen we uit (22) door differentiatie

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial\psi_1}{\partial T}\,dT + \frac{\partial\psi_1}{\partial x_x}\,dx_x + \frac{\partial\psi_1}{\partial y_y}\,dy_y + \frac{\partial\psi_1}{\partial z_z}\,dz_z + \frac{\partial\psi_1}{\partial y_z}\,dy_z + \frac{\partial\psi_1}{\partial z_x}\,dz_x + \\ &+ \frac{\partial\psi_1}{\partial x_y}\,dx_y + pdv_1 + v_1 dp = \frac{\partial\psi_2}{\partial T}\,dT + \frac{\partial\psi_2}{\partial v_2}\,dv_2 + pdv_2 + v_2 dp \end{aligned}\right\} . \, (23)$$

Hierin beteekent nu $\frac{\partial\psi_1}{\partial x_x}\,dx_x$ de toeneming van de vrije energie ψ_1, wanneer de aanvangstoestand eene dilatatie dx_x ondergaat enz., evenals zulks in (3) en volgende formules het geval was.

Nu is volgens de elasticiteitstheorie

$$dv_1 = \frac{1}{\varrho_1}(dx_x + dy_y + dz_z) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

terwijl verder voor de vloeibare phase de bekende betrekkingen gelden

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial T} = -\eta_2 \qquad \frac{\partial \psi_2}{\partial v_2} = -p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Bij invoering van (12), (24) en (25) verkrijgen we uit (23)

$$\left.\begin{array}{l}(\eta_2 - \eta_1)\, dT = dp\left(\frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{\varrho_1}\right) + \frac{1}{\varrho_1}[(X_x - p)\, dx_x + \\ + (Y_y - p)\, dy_y + (Z_z - p)\, dz_z + Y_z dy_z + Z_x dz_x + X_y dx_y]\end{array}\right\} \quad . \quad (26)$$

We kunnen nu stellen

$$\eta_2 - \eta_1 = \frac{r}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad (27)$$

Hierin kunnen we r de „smeltingswarmte" noemen, waaronder dan die hoeveelheid warmte moet worden verstaan, die moet worden toegevoerd om de eenheid van massa uit de vaste in de vloeibare phase te doen overgaan, zonder dat de toestand der beide phasen daarbij overigens verandert. We verkrijgen dan

$$\left.\begin{array}{l}dT = \frac{T}{r}\left(\frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{\varrho_1}\right) dp + \frac{T}{r\ \varrho_1}[(X_x - p)\, dx_x + (Y_y - p)\, dy_y + \\ \qquad + (Z_z - p)\, dz_z + Y_z dy_z + Z_x dz_x + X_y dx_y]\end{array}\right\} \quad (28)$$

Is de eenige deformeerende kracht de hydrostatische druk, dan verkrijgen we, aangezien dan algemeen geldt

$$\left.\begin{array}{lll}X_x - p = 0 & Y_y - p = 0 & Z_z - p = 0 \\ Y_z = 0 & Z_x = 0 & X_y = 0\end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (29)$$

$$dT = \frac{T}{r}\left(\frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{\varrho_1}\right) dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

de bekende formule van THOMSON en CLAUSIUS.

Is daarentegen $dp = 0$, dan verkrijgen we

$$\left.\begin{array}{l}dT = \frac{T}{r \cdot \varrho_1}[(X_x - p)\, dx_x + (Y_y - p)\, dy_y + (Z_z - p)\, dz_z + \\ \qquad + Y_z dy_z + Z_x dz_x + X_y dx_y]\end{array}\right\} \quad . \quad (31)$$

Aangezien de vorm tusschen vierkante haken, voorzien van het negatieve teeken, den arbeid voorstelt, die door de deformeerende krachten, met uitzondering van den druk p, bij de deformatie wordt verricht, zal eene deformatie eene verlaging van het vriespunt tengevolge hebben, wanneer deze arbeid positief is.

5. We zullen nu aannemen, dat de begintoestand (waarvoor we $x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y$ gelijk nul stelden) als spanningsloos is te beschouwen. In dit geval zal (31) evenzeer geldig zijn; echter mogen we dan r en ϱ_1 vervangen door r_0 en ϱ_{10}, waarin r_0 de smeltingswarmte en ϱ_{10} de dichtheid der vaste phase in den spanningsloozen toestand voorstellen, zoodat er komt

$$dT = \frac{T}{r_0 \varrho_{10}} \left[(X_x - p)\, dx_x + (Y_y - p)\, dy_y + (Z_z - p)\, dz_z + \right. \\ \left. + Y_z dy_z + Z_x dz_x + X_y dx_y \right] \quad (32)$$

Zien we af van grootheden van de tweede orde, hetgeen we mogen doen, zoolang we de dilataties en afschuivingen als oneindig klein beschouwen, dan kunnen we (32) integreeren, waarbij we dan T, r_0 en ϱ_{10} buiten het integraalteeken plaatsen. We verkrijgen dan voor de vriespuntsverlaging in den toestand, die bepaald wordt door $x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y$,

$$\Delta T = \frac{T}{r_0 \varrho_{10}} \int_0^{x_x \ldots\, y_z \ldots} \left[(X_x - p)\, dx_x + (Y_y - p)\, dy_y + (Z_z - p)\, dz_z + \right. \\ \left. Y_z dy_z + Z_x dz_x + X_y dx_y \right] \quad (33)$$

De smeltingswarmte in den toestand, bepaald door $x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y$, zal van die in den spanningsloozen toestand een bedrag verschillen, dat van dezelfde orde is als de dilataties en afschuivingen zelf. Voor eene oneindig kleine verandering volgt voor de verandering der vrije energie uit (14)

$$d\psi = -\frac{1}{\varrho} (X_x dx_x + Y_y dy_y + Z_z dz_z + Y_z dy_z + Z_x dz_x + X_y dx_y)$$

Het verschil in vrije energie tusschen den gedeformeerden en den spanningsloozen toestand bedraagt dus

$$\Delta\psi = -\int_0^{x_x \ldots\, y_z \ldots} \frac{1}{\varrho} [X_x dx_x + Y_y dy_y + Z_z dz_z + Y_z dy_z + Z_x dz_x + X_y dx_y].$$

Voor het verschil in entropie tusschen deze toestanden volgt dan uit (16)

$$\Delta\eta = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{x_x \ldots\, y_z \ldots} \frac{1}{\varrho} [X_x dx_x + Y_y dy_y + Z_z dz_z + Y_z dy_z + Z_x dz_x + X_y dx_y].$$

Uit (27) volgt dan voor het verschil in smeltingswarmte

$$\Delta r = -T \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{x_x \ldots\, y_z \ldots} \frac{1}{\varrho} [X_x dx_x + Y_y dy_y + Z_z dz_z + Y_z dy_z + Z_x dz_x + X_y dx_y] \quad (34)$$

Dit zal ook gelden voor het geval, dat de begintoestand niet spanningsloos is; alleen stelt (34) dan niet het verschil in smeltingswarmte tusschen den toestand $x_x \ldots y_z \ldots$ en den spanningsloozen toestand voor, doch het verschil tusschen den toestand $x_x \ldots y_z \ldots$ en den aanvangstoestand, die in dat geval niet spanningsloos is.

6. Onderstellen we thans, dat er op het oppervlak der vaste phase krachten werken, die worden uitgeoefend door vaste lichamen, die op de vaste phase rusten, en tengevolge van welker aanwezigheid het oppervlak der phase niet met de vloeibare phase in aanraking is. We kunnen ons dan voorstellen, dat een klein deel der vaste phase, dat in aanraking is met de vaste lichamen, die krachten uitoefenen, in den vloeibaren toestand overgaat, zonder dat de vaste lichamen van plaats veranderen. Voor dit geval kunnen we weer de evenwichtsvoorwaarde opstellen.

We nemen het grensvlak der vaste phase als XY-vlak aan, en onderstellen, dat de Z-as de normaal op dit vlak is, die gericht is van de vaste naar de vloeibare phase. Voor de totale vrije energie, de massa en het volume gelden in dit geval weer de betrekkingen

$$\left.\begin{array}{l} \Psi = m_1 \psi_1 + m_2 \psi_2 \\ M = m_1 + m_2 \\ V = m_1 v_1 + m_2 v_2 \end{array}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (35)$$

Laten we nu eene oneindig kleine hoeveelheid van de vaste phase in de vloeibare overgaan, dan is

$$\delta \Psi = m_1 \delta\psi_1 + \psi_1 \delta m_1 + m_2 \delta\psi_2 + \psi_2 \delta m_2 \quad \ldots \quad (36)$$

Bij de omzetting zullen de volumina v_1 en v_2 moeten veranderen, aangezien het totale volume constant blijft, zooals we onderstelden. Daar de beschouwde verandering eene virtueele is, mogen we aannemen, dat, wat de vaste phase betreft, deze verandering tot stand komt door variatie van z_z alleen. Er komt dan

$$\delta\psi_1 = \frac{\partial\psi_1}{\partial z_z} \cdot \delta z_z \quad \ldots \ldots \ldots \quad (37)$$

Verder is

$$\delta\psi_2 = \frac{\partial\psi_2}{\partial v_2} \cdot \delta v_2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (38)$$

Door invoering van (37) en (38) in (36) verkrijgen we

$$\delta \Psi = m_1 \frac{\partial\psi_1}{\partial z_z} \delta z_z + m_2 \frac{\partial\psi_2}{\partial v_2} \delta v_2 + \psi_1 \delta m_1 + \psi_2 \delta m_2 \quad \ldots \quad (39)$$

Evenals vroeger (zie boven onder 3) zullen ook nu de spanningen aan het oppervlak, dat het beschouwde deel van het systeem begrenst,

moeten variëeren. We onderstelden echter, dat dit oppervlak niet van stand verandert, zoodat er geen arbeid door uitwendige krachten zal worden verricht. De evenwichtsvoorwaarde is nu

$$\delta \Psi \leqq 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

We moeten hierbij het dubbele teeken bezigen, aangezien er slechts eene omzetting in éene richting mogelijk is. Het teeken = zal gelden voor het grensevenwicht, d.w.z. het evenwicht waarbij juist een overgang van de vaste in de vloeibare phase mogelijk zal zijn. Nu geven de vergelijkingen (35) verder

$$\left.\begin{aligned} \delta m_1 + \delta m_2 = 0 \\ m_1 \delta v_1 + v_1 \delta m_1 + m_2 \delta v_2 + v_2 \delta m_2 = 0 \end{aligned}\right\}, \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

terwijl voorts nog geldt

$$\delta v_1 = \frac{1}{\varrho_1} \delta z_z \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

Beperken we ons tot het grensevenwicht, dan verkrijgen we uit (12), (25), (39), (40), (41) en (42), terwijl we tevens gebruik maken van de betrekking

$$Z_z - p = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

$$\psi_1 + p v_1 = \psi_2 + p v_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

We verkrijgen derhalve dezelfde betrekking als evenwichtsvoorwaarde tusschen vaste en vloeibare phase als we voor het geval hadden, dat de beide phasen met elkaar in aanraking waren. Derhalve zullen de conclusies omtrent de vriespuntsverlaging ook dezelfde zijn. Natuurlijk moet daarbij als druk op de vaste phase in rekening worden gebracht de hydrostatische druk, vermeerderd met dien, welke wordt uitgeoefend door de zich op de vaste phase bevindende vaste lichamen.

7. Thans zullen we het bedrag der vriespuntsverlaging nader beschouwen, waarbij we gebruik zullen maken van de uitdrukking (32). Teneinde dit bedrag te berekenen, is het noodzakelijk, het verband tusschen de grootheden $x_x \ldots y_z \ldots$ en de spanningen $X_x \ldots Y_z \ldots$ te kennen. In het algemeenste geval zullen we, aangezien de grootheden $x_x \ldots y_z \ldots$ als oneindig kleine grootheden worden beschouwd, een lineair verband mogen aannemen van den vorm

$$\left.\begin{aligned} X_x &= a_{11} x_x + a_{12} y_y + a_{13} z_z + a_{14} y_z + a_{15} z_x + a_{16} x_y \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ Y_z &= a_{41} x_x + a_{42} y_y + a_{43} z_z + a_{44} y_z + a_{45} z_x + a_{46} x_y \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \quad . \quad (45)$$

waarbij algemeen zal gelden

$$a_{ik} = a_{ki} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

aangezien de spanningen $X_x \ldots Y_z \ldots$ volgens (18) als de partiëele afgeleiden mogen worden beschouwd van de vrije energie per eenheid van volume, met het negatieve teeken genomen. Verder moeten de coefficienten a als functies van de temperatuur worden beschouwd. Aan dit algemeenste geval, waarbij het aantal coëfficiënten 21 bedraagt, beantwoordt een kristal van de laagste symmetrie. De uitwerking hiervan wordt natuurlijk zeer ingewikkeld.

Daarom zullen we liever het eenvoudigste geval beschouwen, n.l. een isotroop lichaam. Hiervoor geldt, wanneer we de gebruikelijke notatie bezigen [1])

$$\left.\begin{array}{c} X_x = -2K\left[x_x + \theta\left(x_x + y_y + z_z\right)\right] \\ \cdots\cdots\cdots \\ Y_z = -K y_z \\ \cdots\cdots \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

uit welke vergelijkingen kan worden afgeleid

$$\left.\begin{array}{c} x_x = -\frac{1}{2K}\left[X_x - \frac{\theta}{1+3\theta}\left(X_x + Y_y + Z_z\right)\right] \\ \cdots\cdots\cdots \\ Y_z = -\frac{1}{K} Y_z \\ \cdots\cdots \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (48)$$

Hierin bestaat tusschen de coëfficiënten K en θ eenerzijds en den elasticiteitscoëfficiënt E andererzijds het verband

$$E = 2K\frac{1+3\theta}{1+2\theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

Beschouwen we thans een cirkelvormigen cylinder, waarvan de as samenvalt met de Z-as. Laat het eene uiteinde onwrikbaar bevestigd zijn, terwijl op het andere krachten resp. koppels werken. Zij de lengte in de richting van de Z-as l, terwijl de straal van den cylinder R zij. Aan de voorwaarden van dit probleem is te voldoen door te stellen

$$X_x = 0 \qquad X_y = 0 \qquad Y_y = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

Wanneer P_x, P_y, P_z de krachtcomponenten, Q_x, Q_y, Q_z de componenten van het koppel zijn, werkende op het eindvlak, dan gelden voor de andere spanningen de uitdrukkingen

$$\left.\begin{array}{l} Z_z = \frac{P_z}{\pi R^2} - \frac{4Q_y \cdot x}{\pi R^4} + \frac{4Q_x \cdot y}{\pi R^4} + z\left(\frac{4P_x \cdot x}{\pi R^4} + \frac{4P_y \cdot y}{\pi R^4}\right) \\ X_z = -\frac{2Q_z \cdot y}{\pi R^4} + \frac{P_x}{2\pi R^4}\frac{(3+8\theta)(R^2-x^2)-y^2}{1+3\theta} - \frac{P_y}{\pi R^4}\frac{1+4\theta}{1+3\theta} \cdot xy \\ Y_z = \frac{2Q_z \cdot x}{\pi R^4} - \frac{P_x}{\pi R^4}\frac{1+4\theta}{1+3\theta} \cdot xy + \frac{P_y}{2\pi R^4}\frac{(3+8\theta)(R^2-y^2)-x^2}{1+3\theta} \end{array}\right\} . (51)$$

[1]) Zie o.a. G. KIRCHROFF, Vorlesungen über Mechanik.

Verder is

$$\left.\begin{aligned} Z_z &= -2K\frac{1+3\theta}{1+2\theta}\cdot z_z = -E\cdot z_z \\ X_z &= -K\cdot x_z = -\frac{E}{2}\frac{1+2\theta}{1+3\theta}\cdot x_z \\ Y_z &= -K\cdot y_z = -\frac{E}{2}\frac{1+2\theta}{1+3\theta}\cdot y_z \end{aligned}\right\} \quad \dots\dots \quad (52)$$

We zullen thans enkele speciale gevallen nagaan.

1°. Samendrukking resp. uitrekking.

Hierbij wordt alleen $P_z \neq 0$ ondersteld, waaruit volgt

$$Z_z = \frac{P_z}{\pi R^2} \qquad X_z = Y_z = 0$$

(hierbij is de vloeistofdruk p verwaarloosd).

De vriespuntsverlaging bedraagt dan

$$\triangle T = -\frac{T}{r_0 \varrho_0}\int Z_z dz_z$$

Gebruikmakende van (52) en de integratie uitvoerende, komt er

$$\triangle T = -\frac{T}{r_0 \varrho_0}\cdot\frac{Z_z^2}{2E}$$

welke formule volkomen met die van RIECKE [1]) overeenstemt.

We passen dit toe op ijs, hetwelk we als een isotroop lichaam zullen behandelen.

Voor de trekvastheid van ijs neemt RIECKE aan 0.7 KG. gewicht per mm.^{2} en berekent hiermede voor $\triangle T$ 0°.017. Aangezien voor de meeste stoffen de drukvastheid aanzienlijk grooter is dan de trekvastheid, zoo zal deze verlaging in het geval van samendrukking waarschijnlijk nog wel grooter te maken zijn, zoodat ze betrekkelijk gemakkelijk kan worden gemeten. Trouwens met geschikte hulpmiddelen zou de zooeven genoemde vriespuntsverlaging ook nog zeer wel voor meting vatbaar zijn.

2°. Doorbuiging.

In dit geval nemen we aan, dat alleen $P \neq 0$. Beschouwen we een punt, waarvoor $x = R$, $y = 0$, dan volgt uit de formules

$$Z_z = 0 \qquad X_z = 0 \qquad Y_z = \frac{P_y}{\pi R^2}\frac{1+2\theta}{1+3\theta}.$$

De vriespuntsverlaging voor het beschouwde punt bedraagt

$$\triangle T = -\frac{T}{r_0 \varrho_0}\int Y_z dy_z.$$

[1]) E. RIECKE, loc. cit. p. 736 form. (20).

Gebruikmakende van (52) verkrijgen we na integratie

$$\Delta T = -\frac{T}{r_0 \varrho_0} \frac{1+3\theta}{1+2\theta} \frac{Y_z^2}{E}.$$

Teneinde eene limietwaarde voor Y_z te verkrijgen, maken we gebruik van de uitkomsten van een onderzoek van Hess[1]), over de doorbuiging van ijskristallen. Hij belastte een kristal ter lengte van 2.9 cm., ter breedte van 1.0 cm., en ter dikte van 1.2 cm., aan het uiteinde met een gewicht van 5000 gram, zonder dat breuk intrad. Nemen we bij benadering aan, dat een ijscylinder van 1 cm. middellijn dezelfde belasting zou uithouden. We kunnen dan uit (51) eene limietwaarde van Y_z afleiden.

Voeren we deze in (52) in, dan vinden we ten slotte, als we aannemen, dat $\theta = \frac{1}{2}$, hetgeen bij zeer vele stoffen tennaastenbij juist is, voor ΔT $- 1.19 \times 10^{-4}$ graden, welk bedrag wel niet voor meting vatbaar zou zijn. Dat dit bedrag zoo klein is, is het gevolg van de kleine waarde der maximale tangentiëele spanningen, die ijs kan verdragen.

We beschouwden het punt aan den omtrek, waarvoor $x = R$ $y = 0$ is. Nemen we daarentegen het punt, waarvoor $x = 0$, $y = R$ is, dan komt er uit de formules

$$Z_z = \frac{4l}{\pi R^3} \cdot P_y \qquad X_z = Y_z = 0 .$$

Nemen we weder aan, evenals zooeven, dat een ijscylinder van 1 c.m. middellijn aan zijn uiteinde eene belasting van 5000 gram kan dragen, dan vinden we voor Z_z eene waarde, die grooter blijkt te zijn, dan de waarde, die Riecke aanneemt. Berekenen we daarmede de vriespuntsverlaging, dan vinden we daarvoor $\Delta T = - 0^\circ.081$, een bedrag, dat gemakkelijk gemeten kan worden.

We zien tevens, dat de vriespuntsverlaging op verschillende punten van het oppervlak verschillende waarden heeft; een evenwichtstoestand is dus onmogelijk. Aan onder- en bovenzijde zal de staaf ijs afnemen, en wel veel sneller dan aan de zijkanten, die insgelijks iets zullen afnemen. Verder zal deze afneming naar het uiteinde toe, waar de staaf belast is, sterker worden.

3°. Torsie.

In dit geval is alleen $Q_z \neq 0$. Uit de formules (51) volgt dan voor het punt $x = 0$, $y = R$.

$$Z_z = 0 \qquad X_z = -\frac{2Q_z}{\pi R^3} \qquad Y_z = 0.$$

---

[1]) H. Hess Ann. d. Phys. 8 p. 405 1902.

In aanmerking genomen het geringe bedrag der tangentiëele spanningen, dat ijs kan uithouden, zal in dit geval de vriespuntsverlaging weder zeer klein worden. Aangezien de tangentiëele spanning langs het geheele cylinderoppervlak dezelfde waarde heeft, zal er nu evenwicht met de omringende vloeistof mogelijk zijn.

Haarlem, Mei 1914. *Natuurkundig Laboratorium van* TEYLERS *stichting*

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den heer F. M. JAEGER: „*Onderzoekingen over de Temperatuurkoëfficienten der vrije Oppervlakte-energie van Vloeistoffen bij temperaturen tusschen* —80° en 1650° *C.*'' I. *Methode en Apparatuur.*"

(Mede aangeboden door den Heer FRANCHIMONT).

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen).

Voor de bibliotheek der Akademie biedt de Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON een exemplaar aan der dissertatie van den Heer J. B. POLAK: „*De beteekenis van het electro-cardiogram voor de kliniek der hartziekten*".

De vergadering wordt gesloten.

(17 Juni, 1914).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 27 Juni 1914.

DEEL XXIII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn.

1°. Bericht van de Heeren F. A. F. C. WENT, W. KAPTEYN, F. A. H. SCHREINEMAKERS en JAN DE VRIES dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Excellentie den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 5 Juni 1914, waarin Zijne Exc., als antwoord op het schrijven der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van de Kon. Akademie van 3 Maart j.l., bericht dat Zijne Exc. bereid is, zoowel van den 2en druk der geologische kaart van Europa als van de geologische kaart van de aarde, 17 exemplaren voor rekening van zijn Departement te nemen, terwijl, volgens mededeeling van den Minister van Koloniën, ook deze Minister bereid is voor zijn Departement in te teekenen op 24 exemplaren voor beide uitgaven.

Voor kennisgeving aangenomen.

3°. Eene missive van denzelfden Minister dd. 20 Juni 1914 met bericht dat bij Zijner Exc.'s beschikking van dienzelfden datum aan Mej. CATH. P. SLUITER, overeenkomstig het door de Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Kon. Akademie gedane voorstel, ook een Rijkstoelage over 1914 is verleend van *f* 700,— voor uitzending naar het Botanisch Station te Buitenzorg, onder verplichting om binnen drie maanden na terugkomst in Nederland een beknopt ver-

slag der onderzoekingen aan het Departement van Binnenlandsche Zaken in te zenden. De andere helft van de Rijkstoelage zal in 't begin van 1915 worden toegekend en uitbetaald aan Mej. SLUITER, van wie de Minister verzoekt te mogen vernemen wanneer haar vertrek naar Buitenzorg bepaald is.

In kennis gesteld met het schrijven des Ministers, werd door Mej. SLUITER bericht gezonden dat zij waarschijnlijk in 't voorjaar van 1915 zal vertrekken, van welk antwoord den Minister mededeeling werd gedaan.

4°. Een door den Heer ALEXANDER PHILIP te Brichen (Schotland) ingezonden exemplaar van zijn boek „*The reform of the Calendar,*" waarbij gevoegd is een schrijven van het buitenlandsch lid onzer Akademie, Sir WILLIAM RAMSAY, waarin deze verzoekt bijzondere aandacht te schenken aan de voorstellen, in 't boek van den Heer PHILIP vervat, en alle middelen aan te wenden om ook de Nederlandsche Regeering te bewegen deze voorstellen tot uitvoering te brengen.

De Voorzitter vestigt de aandacht op het boek en het daarbij gevoegde schrijven en legt beide ter visie.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt een mededeeling aan: „*De metastabiliteit onzer metaalwereld als gevolg van allotropie en haar beteekenis voor Chemie, Physika en Techniek* II".

De warmtekapaciteit der Metalen 1.

1. In mijn eerste mededeeling onder bovenstaanden titel [1]) heb ik de aandacht gevestigd op het feit, dat de physische konstanten der metalen, zooals men die tot dusverre kent, als geheel toevallige waarden moeten worden beschouwd, die afhankelijk zijn van de thermische voorgeschiedenis van het gebruikte materiaal. Ik schreef toen omtrent een dezer physische grootheden: Wanneer men overweegt, welk belangrijke rol b.v. juist in de laatste jaren de specifieke warmte der metalen in chemie en physika is gaan spelen, dan ligt het wel voor de hand van hoe groot gewicht het is, de revisie dezer konstante in de bedoelde richting ter hand te nemen.

2. Bij een uitvoerig onderzoek der literatuur over de warmtekapaciteit der metalen is mij thans gebleken, dat zij reeds materiaal bevat, waaruit ondubbelzinnig blijkt, dat de specifieke warmte dezer

[1]) Verslagen **22**, 631 (1914).

stoffen inderdaad van hare thermische voorgeschiedenis afhangt. In het jaar 1892 is door Le Verrier een verhandeling gepubliceerd onder den titel: „Sur la chaleur spécifique des métaux" [1]), waarin hij zijne metingen aan koper, zink, lood, aluminium en zilver beschrijft. De kalorimetrische bepalingen, die tusschen 0° en 1000° werden uitgevoerd, geschiedden volgens de mengingsmethode. De temperatuur, die het metaal had op het oogenblik, waarop het in het water van den kalorimeter werd gedompeld, werd met behulp van een pyrometer volgens Le Chatelier bepaald.

3. Le Verrier heeft nu gevonden, dat de gemiddelde specifieke warmte ten naastenbij konstant blijft binnen een temperatuurinterval, dat 200 à 300° niet overschrijdt; dan heeft er een plotselinge verandering plaats, gelijk Pionchon [2]) die ook bij ijzer, nikkel en kobalt had gevonden. De verandering der totale warmte (hoeveelheid warmte, benoodigd om 1 gram stof van 0° tot t° C. te verwarmen) met de temperatuur wordt dus niet door een kontinu verloopende kromme, maar door eene met knikken voorgesteld. In de nabijheid dier knikken is de toestand der metalen niet slechts een funktie van de temperatuur maar tevens van hun thermische voorgeschiedenis. Ten gevolge van vertragingen in de toestandsveranderingen (changements d'état) van het metaal vindt men andere waarden voor de totale warmte bij afkoeling, dan bij verwarming. Wordt een bepaald stuk metaal meer dan eens afgekoeld of verhit, dan vindt men niet dezelfde waarden voor de totale warmte. Gaat men uit van lagere temperatuur en keert naar deze terug, nadat men de temperatuur van het knikpunt heeft overschreden, dan verkrijgt men een gesloten cyklus en geenszins een enkele kromme.

4. Dit is geheel het beeld, dat de dilatometrische en de elektromotorische metingen deden verwachten, die ik in gemeenschap met de H. H. Helderman en Moesveld aan koper, kadmium, zink en bismuth heb uitgevoerd, en welke tot de konklusie hadden geleid, die boven werd gememoreerd.

5. De verhandeling van Le Verrier bevat een aantal merkwaardige gegevens, die hier in verband met onze dilatometrische en elektromotorische resultaten nader mogen worden beschouwd.

---

[1]) C. R. **114**, 907 (1892).

[2]) C. R, **102**, 675, 1454 (1886); **103**, 1122 (1886). Uitvoerig: Ann. de Chim. et de Phys. (**6**), **11**, 33 (1887).

TABEL 1.

Temperatuurinterval.	Gemiddelde spec. warmte.	Totale warmte.
	Pb.	
0—230°	0.038	0.038 × *t*
220—250	Ongeveer nul	Bijna konstant.
250—300	0.0465	8.15 + 0.0465 (*t*—250)
	Zn.	
0—110°	0.096	0.096 × *t*
100—140 zeer veranderlijk	absorptie van 0.8 Kal. in de nabijheid van 110°	
110—300	0.105	11.36 + 0.105 (*t*—110)
300—400	0.122	31.4 + 0.122 (*t*—300) stijgt snel boven 400° en bereikt 46 Kal. in de nabijheid van 410°, even voor het smelten.
	Al.	
0—300°	0.22	0.22 *t*
300—530	0.30	65 + 0.30 (*t*—300)
530—560	De kristallisatie van het silicium treedt bij ± 500° op en het knikpunt ligt bij siliciumhoudend aluminium in de buurt van deze temperatuur.	Absorptie van 10 Kal. bij ± 535°
540—600	0.46	139 + 0.46 (*t*—530) 170 Kal. bij ± 600°; stijgt vervolgens snel en overschrijdt 200 vóór het smelten (620°).
	Ag.	
0—260°	0.0565	0.0565 *t*
260—660	0.075	14.7 + 0.075 (*t*—260)
660—900	0.066	44.7 + 0.066 (*t*—660) 62 Kal. bij ± 930, een weinig beneden het smeltpunt.
	Cu.	
0—360°	0.104	0.104 *t*
320—380	0.104	Absorptie van 2 Kal. bij ± 350°
360—580	0.125	37.2 + 0.125 (*t*—360)
560—600	0.125	Absorptie van 2 Kal. bij ± 580°
580—780	0.09	37 + 0.09 (*t*—580)
740—800	0.09	Absorptie van 3.5 Kal. bij ± 780°
780—1000	0.118	92 + 0.118 (*t*—800) 117 Kal. bij ± 1020°.

De kromme, die het verloop der totale warmte van koper als funktie van de temperatuur weergeeft, bestaat uit vier stukken. Bij 350° heeft absorptie van 2 Kal. plaats, bij 580° absorptie van 2 Kal., terwijl bij 780° 3.5 Kal. worden geabsorbeerd. Terwijl ons dilatometrisch onderzoek heeft geleerd, dat er van koper meer dan twee modifikaties bestaan, heeft LE VERRIER dus reeds vóór ons langs geheel anderen weg hetzelfde gevonden. De beteekenis zijner waarnemingen, die in Tabel 1 zijn saamgevat, is echter geheel onopgemerkt gebleven.

Hierbij worde er tevens op gewezen, dat de overgangstemperaturen, die men uit LE VERRIER's metingen zou afleiden, ten gevolge der sterke vertragingen in de omzetting, die ook hij heeft waargenomen, in de meeste gevallen te hoog zullen zijn. [1]). Nader onderzoek na bereiding der zuivere modifikaties van de verschillende metalen zal hier licht moeten verspreiden.

6. Ook voor lood moet uit LE VERRIER's metingen tot het bestaan van een overgangstemperatuur (tot dusverre onbekend) worden besloten. Onderzoekingen in die richting zijn in mijn laboratorium in gang.

7. Hetzelfde geldt voor zilver.

8. Bij aluminium treedt volgens LE VERRIER bij 535° een warmteabsorptie van 10 Kal. in. Hierbij worde opgemerkt, dat het onderzoek van DITTENBERGER, [2]) tien jaren na dat van LE VERRIER (in de Phys. Techn. Reichsanstalt te Berlin—Charlottenburg) uitgevoerd, heeft bewezen, dat ook dit metaal verschillende allotrope modifikaties kan leveren; hij vond een overgangstemperatuur tusschen 500 en 600°. Ik hoop hierop later uitvoerig terug te komen, ook in verband met de technisch belangrijke vraag over het uiteenvallen van aluminiumvoorwerpen bij kamertemperatuur, een kwaal, die zoowel in de industrie als in het dagelijksch leven tot voortdurende klachten aanleiding geeft.

9. Dat anderen na LE VERRIER de genoemde overgangspunten niet hebben teruggevonden, is waarschijnlijk toe te schrijven aan het feit, dat zij niet, gelijk hij, hunne preparaten *herhaaldelijk* aan hooge temperaturen hebben onderworpen. Immers, ook wij hebben bij onze

---

[1]) Bij een herhaling van dit onderzoek zal de gebruikte temperatuurschaal moeten worden herzien in verband met de thans goed bekende smeltpunten van de onderzochte metalen.

[2]) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure **46**, 1532 (1902).

dilatometrische onderzoekingen waargenomen,[1]) dat zulk een overgangspunt honderden graden kan worden overschreden, zonder dat de omzetting intreedt, terwijl deze door herhaaldelijk verwarmen en afkoelen in gang wordt gebracht. Nu de middelen tot opheffing dier vertragingen zijn bekend geworden, zal men ze gemakkelijk kunnen vermijden. Een systematisch onderzoek in deze richting is thans mogelijk geworden. Ik hoop hierover later nader meedeeling te kunnen doen.

Utrecht, Juni 1914. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

Geophysica. — De Heer J. P. VAN DER STOK biedt eene mededeeling aan: „*Over de behandeling van frequenties van gerichte grootheden.*"

1. De frequentie-krommen van barometerstanden, luchttemperaturen en andere meteorologische grootheden vertoonen, voor elk bijzonder gebied, eigenaardige vormen, die als klimatologische kenmerken kunnen worden beschouwd en, bij het aangroeien van het statistisch materiaal, is het wenschelijk dit aan een zoodanige behandeling te onderwerpen, dat deze kenmerkende eigenschappen in den vorm van klimatologische constanten te voorschijn treden. Kiest men voor dit doel de ontwikkeling in reeksvorm, dan is de eerste vraag, welke ontwikkeling voor elk bijzonder geval de meest gewenschte is in verband met den aard der beschouwde grootheden en de grenzen waarbinnen deze zich bewegen.

Het doel van dit onderzoek is: na te gaan welken vorm men kiezen moet voor de frequenties van windsnelheid, onafhankelijk van de richting, en van richting zonder inachtneming der snelheid en voorts, in hoeverre de waargenomen getallenreeksen afwijkingen vertoonen van hetgeen men als normale of standaardwaarden kan beschouwen, die voorgesteld worden door den eersten term der gekozen reeks.

Wat de beide eerste problemen betreft, kan men de vraag ook zóó stellen: welke is de meest geschikte reeksvorm voor frequenties van gerichte grootheden, ook indien zij zich als lineaire grootheden voordoen, terwijl de beantwoording van de derde vraag, die de beide vorige omvat, tevens de quaestie insluit; hoe de uitdrukking

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{h\,h'}{\pi}\, e^{-f(R\,.\,\theta)}\, R dR d\theta \\[2ex] f(R\,.\,\theta) = h^2\left[R \sin\left(\theta - \beta\right) - a\right]^2 + h'^2\left[R \cos\left(\theta - \beta\right) - b\right]^2 \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (1)$$

[1]) Verg. Verslagen, **22**, 631 (1914).

voor de standaardwaarde eener gerichte grootheid, hetzij naar θ tusschen de grenzen 2π en 0, hetzij naar R tusschen de grenzen ∞ en 0, is te integreeren.

Beide problemen zijn in vroegere mededeelingen [1] [2]) behandeld, maar uit het volgende moge blijken, dat thans een meer principieele en dus vollediger oplossing kan worden verkregen dan toen mogelijk werd geacht.

2. Indien men een functie van één veranderlijke wenscht te ontwikkelen in een oneindige reeks van polynomia

$$F(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} A_n U_n$$

$$U_n = x^n + a_1 x^{n-1} + a_2 x^{n-2} \ldots a_n$$

dan kan men de grootheden a zoodanig bepalen dat, evenals bij de reeks van Fourier, voor de aangenomen grenzen α en β, steeds

$$\int U_n U_m \, dx = 0$$

zoolang m en n verschillende waarden hebben.

De constanten A_n volgen dan uit de vergelijking

$$A_n \int U_n^2 \, dx = \int F(x) \, U_n \, dx.$$

De waarden der constanten a worden bepaald door de n vergelijkingen

$$\int U_n \, dx = 0, \quad \int U_n \, x \, dx = 0 \ldots \int U_n \, x^{n-1} \, dx = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarbij iedere integraal moet genomen worden tusschen de aangenomen grenzen.

Door partieele integratie vindt men

$$\int_0^x U_n \, dx = \varphi_1 .$$

$$\int_0^x U_n \, x \, dx = x\,\varphi_1 - \varphi_2 \qquad \varphi_2 = \int_0^x \varphi_1 \, dx$$

$$\int_0^x U_n \, x^2 \, dx = x^2 \varphi_1 - 2x\,\varphi_2 + \varphi_3 \qquad \varphi_3 = \int_0^x \varphi_2 \, dx, \text{ enz.}$$

[1]) Over de bewerking van windwaarnemingen, Versl. Kon. Akad. v. Wet. XV, 1907, p. 704—720.

[2]) De analyse van frequentie-krommen volgens een algemeene methode. Ibid. XIV, 1908, p. 825—843.

In verband met (2) volgt hieruit dat aan de gestelde voorwaarden wordt voldaan indien, in de ontwikkeling

$$\int_0^x U_n x^n dx = x^n \varphi_1 - n x^{n-1} \varphi_2 \ldots (-1)^{n-1} n(n-1) . . 2\varphi_n (-1)^n n! \varphi_{n+1} \quad (3)$$

voor φ_n een eenvoudige functie wordt gekozen zoodanig dat deze functie, benevens hare $n-1$ eerste differentiaalquotienten, nul worden voor $x = \beta$ en $x = \alpha$ en dat dan

$$U_n = \frac{d^n \varphi_n}{dx^n} \text{ en } \int_\beta^\alpha U_n^2 dx = (-1)^n n! \int_\beta^\alpha \varphi_n dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Deze eenvoudige methode tot bepaling van de termen der gezochte reeks is in 1833 aangegeven door MURPHY als een nieuwe wijze van berekening der bolfuncties; in THOMSON en TAIT's Natural Philosophy wordt in paragraaf 782 hierop de aandacht gevestigd.

De methode is echter geenszins beperkt tot de berekening van bolfuncties, maar kan gereedelijk tot andere omstandigheden als de hier boven aangevoerde worden uitgebreid.

Zoo kunnen, in plaats van het volledig polynomium, de gevallen van even en oneven polynomia ook afzonderlijk worden behandeld; ook kunnen polynomia vermenigvuldigd met een exponentieelen factor als e^{-x^2} of e^{-x} gebezigd worden.

Eveneens kan men, als element der integratie, in plaats van dx ook xdx (vlak) of x^2dx (ruimte) aannemen terwijl voor x ook grootheden van anderen aard, b.v. $\sin \alpha$, kunnen worden geschreven.

3. Zijn de grenzen $+1$ en -1, dan ligt het voor de hand, als eenvoudigsten vorm, die voor beide grenzen nul wordt, te kiezen:

$$\varphi_n = C(x^2 - 1)^n \qquad U_n = C \frac{d^n}{dx^n}(x^2 - 1)^n$$

waarin C een willekeurige constante voorstelt. Kiest men

$$C = \frac{n!}{(2n)!}$$

dan wordt

$$U_n = x^n - \frac{n(n-1)}{2(2n-1)} x^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2 \, 4.(2n-1)(2n-3)} x^{n-4} - \ldots \text{ enz.} \quad . \quad (5)$$

de bekende vorm (behoudens een constanten factor) van de bolfunctie en, volgens (4)

$$\int_{-1}^{+1} U^2_n dx = \frac{n!n!}{(2n)!}\int_{-1}^{+1}(x^2-1)^n\, dx = \frac{2^{n+1}(n!)^4}{(2n+1)!(2n)!}$$

Stelt men $C = \frac{1}{2^n n!}$, dan wordt, als door P_n de gewoonlijk gebezigde vorm der bolfunctie wordt aangeduid:

$$P_n = \frac{(2n)!}{2^n.n!n!}\, U_n$$

waaruit volgt:

$$\int_{-1}^{+1} P_n^2\, dx = \frac{2}{2n+1}.$$

Zijn de grenzen $+\infty$ en $-\infty$, dan ligt het voor de hand, als eenvoudigsten vorm voor φ_n te kiezen

$$\varphi_n = C\, e^{-x^2} \qquad U_n = C\,\frac{d^n}{dx^n}\, e^{-x^2}.$$

Stelt men

$$C = \frac{(-1)^n}{2^n},$$

dan neemt U_n den vorm aan:

$$\left.\begin{aligned} U^n = y_1 U_n{}^{1-x^2} e = e^{-x^2}\Big[& x^n - \frac{n(n-1)}{2^2.1!}\,x^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2^4.2!}\,x^{n-4} \\ & \ldots\ldots(-1)^{\frac{n-1}{2}}\,\frac{n!}{2^{n-1}\frac{n-1}{2}!}\,x \quad (n \text{ oneven}) \\ & \ldots\ldots(-1)^n\,\frac{n!}{2^n\frac{n}{2}!} \quad (n \text{ even})\Big] \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

of

$$U_n' = \frac{(-1)^n}{2^n}\left(\frac{d}{dx} - 2x\right)^n$$

zoodat, volgens (4)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} U_n^2\, dx = \frac{n!}{2^n}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx = \frac{n!}{2^n}\sqrt{\pi}\,.$$

De ontwikkeling (6), voorgesteld door BRUNS [1]) en CHARLIER [2]),

[1]) Wahrscheinlichkeitsrechnung und Kollektivmasslehre. 1906.

[2]) Researches into the theory of Probability. (Comm. from the Astron. Observ. Lund.). 1906.

staat bekend als de functie van HERMITE maar kan, als zij voor frequentieanalyse wordt gebezigd, beter als φ_n functie worden aangeduid in navolging van BRUNS. Zij is de aangewezen vorm voor grootheden als lucht- en watertemperaturen, barometerstanden enz., die zich tusschen onbepaalde grenzen bewegen en ook voor windwaarnemingen indien zij voor toepassing op twee veranderlijken wordt uitgebreid.

In de beide beschouwde gevallen worden de termen van even en oneven macht automatisch van elkander gescheiden omdat

$$\int_{-1}^{+1} x^{2n+1}\, dx = 0 \qquad \text{en} \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1}\, e^{-x^2}\, dx = 0\ .$$

Zijn echter de grenzen 1 en 0 of ∞ en 0, dan heeft zulk een scheiding niet plaats en men moet òf het geheele polynomium behouden, òf de beide gevallen afzonderlijk beschouwen.

4. Indien men voor de grenzen 1 en 0 de even polynomia afzonderlijk beschouwt, dan neemt, daar in elk polynomium U_{2n} slechts n constanten voorkomen, de ontwikkeling (5) den vorm aan:

$$\left.\begin{aligned}\int_0^x U_{2n}\, x^{2n}\, dx = x^{2n}\, \varphi_1 - 2n\, x^{2n-2}\, \varphi_2 + 2^2\, n\,(n-1)\, x^{2n-4}\, x_3 - \\ (-1)^{n-1}\, 2^{n-1}\, n\,(n-1)\ldots 2\, x^2\, \varphi_n\, (-1)^n\, 2^n\,.\, n!\, \varphi_{n+1}\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

waarin

$$\varphi_1 = \int_0^x U_{2n}\, dx \quad , \quad \varphi_2 = \int_0^x \varphi_1\, x dx \ldots \varphi_{n+1} = \int_0^x \varphi_n\, x dx$$

$$\int_0^x U^2{}_{2n}\, dx = (-1)^n\, 2^n\,.\, n! \int_0^x \varphi_n\, x dx\ .$$

Stelt men

$$\Delta = \frac{1}{x}\,\frac{d}{dx}$$

dan wordt

$$U_{2n} = x\, \Delta^n\, \varphi_n \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

terwijl voor φ_n, als eenvoudigsten vorm, moet genomen worden:

$$\varphi_n = C x^{2n-1}\, (x^2 - 1)^n.$$

Geeft men aan C de waarde

$$\frac{1}{(4n-1)(4n-3)\ldots(2n+1)}$$

dan wordt, ook voor de grenzen 1 en 0, de bolfunctie in den vorm (5) gevonden.

Voor het geval van oneven polynomia is

$$U_{2n+1} = C\,\Delta^n\, x^{2n+1}\,(x^2 - 1)^n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

hetgeen voor

$$C = \frac{1}{(4n+1)(4n-1)\ldots(2n+3)}$$

wederom voert tot den vorm (5).

Geeft men aan C de waarde $\frac{1}{2^n n!}$, dan verkrijgt men zoowel uit (8) als uit (9) langs korten weg de bolfunctie in den vorm waarin zij gewoonlijk wordt voorgesteld.

Evenmin als voor de grenzen 1 en 0, leidt de ontwikkeling (7) voor de grenzen ∞ en 0 tot nieuwe vormen; voor φ_n heeft men dan te stellen

$$\varphi_n = C\, x^{2n+1}\, e^{-x^2}$$

zoowel voor even als voor oneven functies, en men vindt door de formules

$$U_{2n} = \frac{(-1)^n}{(2n+1)2^n}\, e^{-x^2}\, \frac{d}{dx}\, (\Delta - 2)^n\, x^{2n+1}$$

$$U_{2n+1} = \frac{(-1)^n}{2^n}\, e^{-x^2}\, (\Delta - 2)^n\, x^{2n+1}$$

langs korteren weg dezelfde ontwikkeling als in § 3 voor de φ_n functie der form. (6).

5. De vraag, welke de meest geschikte vorm van ontwikkeling is voor frequenties eener grootheid, die zich voordoet als een functie van één veranderlijke, zich bewegend tusschen de grenzen 1 en 0 of ∞ en 0, maar die inderdaad als een functie van twee veranderlijken moet worden beschouwd, wordt in § 4 niet op bevredigende wijze beantwoord, tenzij men zich met een louter formeele voorstelling tevreden stelt.

Bij graphische voorstelling toch moet hiervoor de verdeeling van punten in een vlak rondom een aangenomen oorsprong worden gekozen, en het element der integratie is dan niet dx, maar $2\pi R dR$; de vraag moet dus aldus gesteld worden: een polynomium te vinden zoodanig, dat

$$\int U_n\, U_m\, R dR = 0$$

voor alle waarden van m verschillend van n.

De ontwikkeling door partieele integratie neemt dan den vorm aan:

$$\left.\begin{array}{l}\int U_{2n} R^{2n+1}\, dx = R^{2n} \varphi_1 - 2n\, R^{2n-2} \varphi_2 + 2^2 n\,(n-1)\, R^{2n-4} \varphi_3 \\ (-1)^{n-1}\, 2^{n-1}\, n\,(n-1) \ldots 2R^2\, (-1)^n\, 2^n \,.\, n!\, \varphi^{n+1}\end{array}\right\} . \quad (11)$$

waarin

$$\varphi_1 = \int U_{2n} R\, dR, \quad \varphi_2 = \int \varphi_1 R\, dR \text{ enz.}$$

terwijl

$$\int U_{2n}{}^2 R\, dR = (-1)^n\, n! \int \varphi_n R dR.$$

Zijn de grenzen 1 en 0, dan ligt het voor de hand te stellen:

$$\varphi_n = C R^{2n} (R^2 - 1)^n$$

zoodat

$$U_{2n} = C \Delta^n R^{2n} (R^2 - 1)^n.$$

Indien gekozen wordt $C = \dfrac{1}{2^n}$, dan neemt het polynomium den vorm aan

$$U_{2n} = \frac{(2n)!}{n!} R^{2n} - {}^nC_1 \frac{(2n-1)!}{(n-1)!} R^{2n-2} + {}^nC_2 \frac{(2n-2)!}{(n-2)!} R^{2n-4} \ldots \text{ enz.} \quad (12)$$

waarin ${}^nC_p$ de p^{de} binomium-coëfficient van de n^{de} macht voorstelt, voorts:

$$\int_0^1 U^2{}_{2n} R\, dR = 2^n\, (2n)! \int_0^1 \varphi_n\, R\, dR = (2n)\,! \int_0^1 R^{2n+1} (R^2-1)^n\, dR = \frac{1}{2}\, \frac{n!\, n!}{2n+1}\, .$$

Deze nieuwe functie kan beschouwd worden als een voor gerichte grootheden gegeneraliseerde bolfunctie en zou b.v. van toepassing zijn op de verdeeling van trefpunten op een schietschijf.

De analogie van (12) met de bolfunctie valt in het oog indien men aan laatstgenoemde, door vermenigvuldiging met $\dfrac{(2n-1)!}{(n-1)!}$, den vorm geeft:

$$U_n = \frac{(2n-1)!}{(n-1)!} x^n - \frac{C_1}{1} \cdot \frac{(2n-2)!}{(n-2)!} x^{n-2} + \frac{C_2}{2} \cdot \frac{(2n-4)!}{(n-4)!} x^{n-4} - \text{ enz.}$$

De uitdrukking (12) voldoet aan de diff. verg.

$$R(1-R^2) \frac{d^2 U_{2n}}{dR^2} + (1-3R^2) \frac{dU_{2n}}{dR} + 4n(n+1)\, R U_{2n} = 0\, .$$

Voor oneven polynomia zou men aan φ_n dezelfde waarde moeten toekennen als (9) en dus wederom de gewone bolfunctie vinden. Daar echter de hier beschouwde grootheid uitsluitend positieve waarden heeft, komen oneven vormen niet in aanmerking.

Zijn de grenzen ∞ en 0, dan geldt dezelfde redeneering, alleen ligt het dan voor de hand te stellen

$$\varphi_n = CR^{2n}\, e^{-R^2}$$

$$U_{2n} = C\, \Delta^n\, R^{2n}\, e^{-R^2} \qquad U'_{2n} = C\,(\Delta - 2)^n\, R^{2n}.$$

Stelt men

$$C = \frac{(-1)^n}{2^n}$$

dan neemt het polynomium den vorm aan:

$$U'_{2n} = R^{2n} - n^2\, R^{2n-2} + \frac{n^2(n-1)^2}{2!}\, R^{2n-4} - \ldots (-1)^n\, n! \quad . \quad (13a)$$

en

$$\int_0^\infty U^2_{2n}\, RdR = 2^n \,.\, n! \int_0^\infty \varphi_n\, RdR = \frac{n!n!}{2}.$$

Naar analogie van formule (12) kan het polynomium, door te stellen

$$C = \frac{(-n)^n}{2^n n!},$$

ook aldus geschreven worden:

$$U'_{2n} = \frac{R^{2n}}{n!} - {}^nC_1\, \frac{R^{2n-1}}{(n-1)!} + {}^nC_2\, \frac{R^{2n-4}}{(n-2)!} \ldots (-1)^n \quad . \quad . \quad (13b)$$

De nieuwe functie (13) is de aangewezen vorm van ontwikkeling van gerichte grootheden als de windsnelheid (zonder richting); zij voldoet aan de diff. verg.:

$$R\,\frac{d^2 U'_{2n}}{dR^2} - (2R^2 - 1)\,\frac{dU'_{2u}}{dR} + 4n\, RU'_{2n} = 0$$

$$R\,\frac{d^2 U_{2n}}{dR^2} + (2R^2 + 1)\,\frac{dU_{2u}}{dR} + 4\,(n+1)\, RU_{2n} = 0.$$

Bij de toepassing van deze ontwikkeling kan een vereenvoudiging worden verkregen door verandering der schaalwaarden: schrijft men voor R: HR dan zal, daar

$$U'_2 = (R^2 - 1),$$

indien gesteld wordt

$$H^2 = \frac{1}{M^2}$$

de tweede term met den coëfficient A_2 uit de ontwikkeling wegvallen. M^2 beteekent hier het moment der tweede orde van de gegeven frequentie-reeks.

6. Op dezelfde wijze als in § 5 voor een gerichte grootheid in een vlak kan men de ontwikkeling vinden die passend is voor

grootheden in de ruimte, b.v. voor afstanden van sterren, afgezien van richting.

Het element der integratie is dan $4\pi R^2 dR$ en de ontwikkeling (11) geldt, indien in het linksche lid in plaats van R^{2n+1} wordt geschreven R^{2n+2} en tevens

$$\varphi_1 = \int_0^\infty U_{2n}\, R^2 dR$$

wordt gesteld, zoodat

$$U_{2n} = \frac{C}{R} \Delta^n \varphi_n \quad \text{en} \quad \varphi_n = C R^{2n+1} e^{-R^2}.$$

Stelt men

$$C = \frac{(-1)^n}{2^n}$$

dan wordt

$$\left.\begin{array}{l} U'_{2n} = e^{R^2} U_{2n} = R^{2n} - \overset{n}{C}_1 \dfrac{2n+1}{2} R^{2n-2} + \overset{n}{C}_2 \dfrac{(2n+1)(2n-1)}{2^2} R^{2n-4} \\ \qquad \ldots (-1)^n \dfrac{(2n+1)!}{2^{2n} n!} \end{array}\right\} \quad . \quad (14)$$

en

$$\int_0^\infty U'^2_{2n}\, R^2 dR = (-1)^n \,.\, 2^n \,.\, n! \int_0^\infty \varphi_n\, R dR = (-1)^n\, 2^{n-1}\, n! n!$$

Bij de toepassing dezer ontwikkeling kan, omdat

$$U'_2 = R^2 - {}^3/_2$$

een vereenvoudiging ingevoerd worden door voor R te schrijven HR en te stellen:

$$H^2 = \frac{3}{2M^2}$$

waardoor de coëfficient $A_2 = 0$ wordt.

7. Ofschoon het a priori te verwachten is, dat voor de ontwikkeling van frequenties van richtingen (afgezien van snelheid) de reeks van Fourier de aangewezen vorm is, schijnt het, in verband met het vorige, wenschelijk aan te toonen dat men, dezelfde methode volgend, inderdaad tot dit resultaat kan komen.

Indien

$$U = \sin^{2n} \alpha + a_1 \sin^{2n-2} \alpha + \ldots a_n$$

dan kan men vier typen van functies onderscheiden nl.

$$F_1 = U \qquad F_2 = U \sin\alpha \cos\alpha \qquad F_3 = U \cos\alpha \quad \text{en} \quad F_4 = U \sin\alpha$$

Voor F_1 geldt dan de ontwikkeling

$$\int U \sin^{2n} a da = \varphi_1 \sin^{2n} a - 2n\, \varphi_2 \sin^{2n-2} a + \ldots$$
$$(-1)^{n-1} \,.\, 2^{n-2} \,.\, n\,(n-1) \ldots 2 \,.\, \varphi_n\, (-1)^n\, 2^n\, n!\, \varphi_{n+1}$$

waarin

$$\varphi_1 = \int U da \qquad \varphi_2 = \int \varphi_1 \sin a \cos a\, da \quad \text{enz.}$$

Indien dus gesteld wordt

$$\Delta = \frac{1}{\sin a \cos a} \frac{d}{da}$$

$$\varphi_n = C \sin^{2n-1} a \cos^{2n-1} a \quad \text{en} \quad C = \frac{2^n n!}{(2n)!}$$

dan vindt men, voor de grenzen $\frac{\pi}{2}$ en 0.

$$F_1 = \frac{2^n \,.\, n!}{(2n)!} \sin a \cos a\, \Delta^n \varphi_n = \cos 2na.$$

Op dezelfde wijze vindt men

$$F_2 = \frac{2^n \,.\, n!}{(2n-1)!} \Delta^{n-1} \sin^{2n-1} a \cos^{2n-1} a = \sin 2na$$

$$F_3 = \frac{2^n \,.\, n!}{(2n)!} \sin a\, \Delta^n \sin^{2n-1} a \cos^{2n+1} a = \cos (2n+1)\, a$$

$$F_4 = \frac{2^n \,.\, n!}{(2n)!} \cos a\, \Delta^n \sin^{2n+1} a \cos^{2n-1} a = \sin (2n+1)\, a\,.$$

8. De beantwoording van de tweede in § 1 gestelde vraag kan vereenvoudigd worden door in form. (1) $\theta - \beta = \varphi$ te stellen, d.w.z. de gegeven collectie windwaarnemingen niet, als gewoonlijk, vanaf de Noord-richting te tellen, maar de richting $N\beta E$ als beginpunt van de telling der hoekwaarden te kiezen; op de sommen der snelheden, afgezien van richting heeft deze correctie natuurlijk geen invloed.

Een correctie van den resulteerenden wind, voorgesteld door de componenten a en b, aan te brengen is echter niet doenlijk en de questie komt dus neer op de ontwikkeling in reeksvorm van de uitdrukking

$$\frac{hh'}{\pi} e^{-h^2(x-a)^2 - h'^2(y-b)^2} \qquad \begin{aligned} R \cos \theta &= y \\ R \sin \theta &= x\,. \end{aligned}$$

Zooals uit de eerste der hieronder geciteerde mededeelingen blijkt stuit men bij de gewoonlijk gevolgde methode van ontwikkeling op bezwaren die, in de praktijk althans, als onoverkomelijk moeten worden beschouwd. In de tweede geciteerde mededeeling is echter

aangetoond dat de ontwikkeling (6) tot twee veranderlijken x en y kan worden uitgebreid en dat zulk een functie kan worden ontwikkeld in een reeks van polynomia

$$F(x,y) = e^{-x^2-y^2}[A_{00}U_0 + A_{1.0}U_1 + A_{0.1}V_1 + A_{2.0}U_2 + A_{1.1}U_1V_1 + A_{0.2}V_2 + \text{enz.}] \quad (15)$$

waarin V dezelfde functie is van (y) (form. 6) als U van (x).

De coëfficienten A worden dan bepaald door de uitdrukking

$$A_{n.m} = \varepsilon \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} F(x,y)\, U_n V_m\, dx dy = \varepsilon\, S_{n.m}$$

$$\varepsilon^{-1} = \frac{n!\, m!}{2^{m+n}} \pi \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (16)$$

Schrijft men in (15) voor x en y, Hx en Hy, dan wordt de exponentieele factor

$$e^{-H^2(x^2+y^2)}$$

en (16) wordt

$$\frac{n!\, m!}{2^{n+m}} \cdot \frac{\pi}{H^2}.$$

Substitueert men daarna voor x en y wederom $R \sin\theta$ en $R \cos\theta$, dan vallen bij integratie over θ alle oneven polynomia weg en wegens

$$\int_0^{2\pi} \begin{matrix} \sin^{2n} \alpha \\ \cos^{2n} \alpha \end{matrix}\, d\alpha = \frac{(2n)!}{2^{2n} . n!\, n!}$$

vindt men

$$\left.\begin{aligned} \int_0^{2\pi} U_{2n} V_{2m}\, d\theta = \frac{2\pi}{2^{2(n+m)}} \frac{(2n)!\,(2m)!}{n!\, m!} e^{-H^2R^2} \Bigg[\frac{(HR)^{2(m+n)}}{(m+n)!} - \\ - {}^{m+n}C_1 \frac{(HR)^{2(m+n-1)}}{(m+n-1)!} + {}^{m+n}C_2 \frac{(HR)^{2(m+n-2)}}{(m+n-2)!} - \text{enz.} \Bigg] \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

d.w.z. dezelfde formule als 13^b, langs anderen weg gevonden.

Wat de bepaling der A coëfficienten betreft, is het doelmatig eerst het geval te beschouwen dat a en b gelijk nul zijn. Men vindt dan gemakkelijk

$$S_{2n.0} = \frac{(2n)!}{2^n . n!} (M^2 H^2 - {}^1/_2)^n = \frac{(2n)!}{2^n . n!} P^n$$

en evenzoo voor de V functie

$$S_{0.2n} = \frac{(2m)!}{2^m . m!} (M'^2 H^2 - {}^1/_2)^n = \frac{(2m)!}{2^m . m!} Q^m$$

$$M^2 = \frac{1}{2h^2} \qquad M'^2 = \frac{1}{2h'^2}.$$

15

Over de willekeurige constante H kan nu zóó worden beschikt, dat P of $Q=0$ wordt; stelt men $P=0$, dan wordt $H=h$, en in de ontwikkeling blijven alleen V functies over.

Zijn a en b niet nul, dan blijkt dat (voor $P=0$)

$$V\left\{\begin{array}{l} S_3 = Q + h^2b^2 \\ S_4 = 3\,Q^2 + 6\,h^2b^2Q + h^4b^4 \\ S_6 = 15\,Q^3 + 45\,h^2b^2Q^2 + 15\,h^4b^4Q + h^6b^6 \end{array}\right.$$

of, algemeen

$$S_{2n\,.\,2m} = h^{2n}\,a^{2n}\frac{(2m)\,!}{m!\,2_m}\left\{\left[Q^m + C^m_1\,\frac{h^2b^2Q^{m-1}}{1} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + C^m_2\,\frac{h^4b^4Q^{m-2}}{1\,.\,3} + \ldots\frac{H^{2m}\,b^{2m}}{1\,.\,3\ldots(2m-1)}\right]\right\} \quad . \; (17)$$

Ofschoon dus in dit geval de U functies niet geheel en al verdwijnen, blijft toch de vorm dezelfde als in (13^a) en (17) omdat, zooals uit (17) blijkt, het polynomium voor alle termen waar $n+m$ dezelfde waarde heeft, denzelfden vorm aanneemt, zoodat b.v. de termen met

$$A_{4.0} \qquad A_{2.2} \quad \text{en} \quad A_{0.4}$$

tezamen gevat kunnen worden.

Ten einde te onderzoeken in hoeverre een gegeven verzameling windwaarnemingen mag beschouwd worden als een collectie van onderling onafhankelijke toevallige grootheden heeft men dus in de eerste plaats uit de observaties de constanten a, b, β, h en h' te berekenen.

In de tweede plaats moet de ontwikkeling ($13b$) worden toegepast op de frequentie-reeks der windsnelheden, waarbij voor H of h of h' moet worden genomen, zoodat de term U_2 behouden blijft.

De vergelijking der aldus bepaalde A constanten met die volgens (17) berekend, levert dan de gezochte uitkomst.

9. Door in (15) voor y en x te schrijven $hR\sin\theta$ en $hR\cos\theta$, te vermenigvuldigen met RdR en te integreeren naar R tusschen de grenzen ∞ en 0, verkrijgt men een ontwikkeling, die de frequenties van de richtingen voorstelt onafhankelijk van de snelheid.

De even termen U_{2n} en V_{2n}, of het product $V_{u2}\,U_{2m}$, leveren dan een reeks van termen van het type F_1 (§ 7), die alle $\cos 2na$ tot factor hebben. De even termen $U_{2n+1}\,V_{2m+1}$, ontstaan uit het product van twee oneven termen, hebben $\sin a\,\cos a$ tot factor en leveren, even als de funcies F_2 van § 7, de termen met $\sin 2na$.

De oneven termen, analoog met F_3 en F_4, nemen een eenvoudiger vorm aan, nl.

$$U_{2n+1} = K \sin a \cos^{2n} a \quad \text{en} \quad V_{2n+1} = K \cos a \sin^{2n} a$$

en leveren dus de termen met $\sin(2n+1)a$ en $\cos(2n+1)a$, terwijl alle niet periodieke termen verdwijnen, behalve in den eersten term met A_0.

Een vergelijking van de aldus ontstane reeks van FOURIER, berekend op grond der vijf windconstanten, met de direct uit de waarnemingen afgeleide FOURIER-reeks voor de frequenties der richtingen geeft dan wederom antwoord op de gestelde vraag.

Mineralogie. — De Heer A. WICHMANN biedt eene mededeeling aan: „*Over het Tin van het eiland Flores*".

De vraag aangaande de aanwezigheid van tinerts op het eiland Flores werd gedurende de laatste tientallen van jaren op zeer uiteenloopende wijze beantwoord. De omstandigheid, dat de oplossing van deze kwestie niet slechts belangen van mijnbouwkundigen aard raakt, maar tevens uit een mineralogisch en geologisch oogpunt de belangstelling wekt, moge de poging rechtvaardigen dit punt tot klaarheid te brengen.

In de eerste plaats dient in herinnering gebracht te worden, dat in de Soenda-eilanden de oudere geologische vormingen verdwijnen naarmate men zich in die eilandenreeks in oostelijke richting beweegt, totdat — van Bali af — slechts nog neogene en pleistocene sedimenten gevonden worden en tevens tertiaire en posttertiaire eruptiefgesteenten met hunne tuffen eene overheerschende rol beginnen te spelen. De vraag doet zich dan voor: Maakt Flores eene uitzondering op dezen regel en worden er op dit eiland overblijfselen van oude graniet-massieven, vergezeld gaande van tinertsafzettingen, gevonden, of zijn alle verhalen met betrekking tot de aanwezigheid van dit erts slechts van legendarischen aard?

Het eerste bericht is afkomstig van J. P. FREYSS, die op grond van zijne in het jaar 1856 in Manggarai (West-Flores) ingewonnen informatiën schreef: „In het gebergte Rokka te Soei Toei [1]) wordt „goud gevonden, terwijl de berg Aspana tin oplevert." [2])

In 1866 werd door den Gouverneur-Generaal L. A. J. W. Baron SLOET VAN DE BEELE besloten „een vertrouwd ambtenaar in commissie

[1]) De plaats heet Soei (manggaraisch) of Toei (endehneesch) en is gelegen aan de westzijde der Aiméré-baai. Van de aanwezigheid van goud aldaar kan geen sprake zijn, want achter die plaats verheft zich de uitgedoofde vulkaan Komba.

[2]) Reizen naar Mangarai en Lombok in 1854—56. Tijdschr. voor Ind. Taal-, Land- en Volkenkunde. 9. Batavia 1860, blz. 507.

„te zenden naar het eiland Flores om te onderzoeken of op de „zuidkust van dat eiland in de nabijheid van de kampong Rokka „tin aanwezig is". Het is onbekend of het besluit (van 15 Januari, N°. 3) ooit ten uitvoer gelegd werd. [1])

Vijf jaren later werd door J. A. VAN DER CHIJS de aandacht er op gevestigd, dat „jaarlijks eene vrij aanzienlijke hoeveelheid arm- „en beenringen uit tin vervaardigd en lomp van vorm, in de „landstreek Rokka, gelegen aan de zuidkust van het eiland Flores „werd uitgevoerd." [2]) Nadat de Indische Regeering verzocht was geworden den op het eiland Soemba gevestigden controleur S. Roos een onderzoek naar het al dan niet aanwezig zijn van tin op te dragen, waaraan bij besluit van 13 November 1871, N°. 3 voldaan werd, ontving het Bestuur der Maatschappij van Nijverheid en Landbouw te Batavia eenigen tijd later door voornoemden ambtenaar „eenige stukjes tinerts van Masara". Van de resultaten van het onderzoek, dat C. DE GAVERE op zich genomen had, [3]) werd — zooals dit meer voorkomt — nimmer iets vernomen. Intusschen had de Gouverneur-Generaal PIETER MIJER, bij besluit van 18 April 1872, N°. 59, den resident van Timor gemachtigd tot het zenden van een deskundige naar Rokka „ten einde deze zich plaatselijk kunne overtuigen in „hoever aldaar tinerts wordt gegraven en uitgesmolten, en tevens „eenige monsters erts en gesteenten te verzamelen." [4]) Van dit onderzoek kwam evenmin iets terecht, want, zooals bericht werd, had het inlandsch hoofd [5]) — dit was de deskundige — „tot nu toe wegens „persoonlijke ongesteldheid en de ongunstige gezindheid der bevolking op het eiland nog niet aan de opdracht voldaan." [6])

Later heeft S. Roos dan nog het volgende over het tin medegedeeld: „Het volk van Rokka verkoopt dikwijls aan het strand arm- „banden van tin vervaardigd, maar staat niet toe dat men hun „negorij bezoekt.... Dat in den bodem te Rokka veel tinerts aan- „wezig is, wordt door de Endeneezen voor vrij zeker aangenomen,

---

[1]) Koloniaal Verslag van 1891, blz. 23.

[2]) Tijdschr. voor Nijverheid en Landbouw in Ned. Ind. **16**. Batavia 1871, blz. 158—159.

[3]) Tijdschrift voor Nijverheid en Landbouw in Ned. Ind. **17**. Batavia 1872, blz. 184.

[4]) T. a. p., blz. 385.

[5]) Het bleek naderhand een op Soemba gevestigde Arabier te zijn. (Koloniaal Verslag van 1891, blz. 23).

[6]) Verslag omtrent het Mijnwezen in Ned. Indië voor het jaar 1872. Jaarboek van het Mijnw. in Ned. Indië. Amsterdam 1873. I, blz. 327. — Koloniaal Verslag over 1873, blz. 260. — Twee jaren later werd echter bericht, dat wegens het wantrouwen der bevolking niet nagegaan kon worden of het gebied van Rokka werkelijk rijk aan tin was. (Koloniaal Verslag van 1875, blz. 26).

„doch uit vrees van vermoord te worden durven zij zich in de „negorij aldaar niet wagen; dit was dan ook de reden dat niemand „mij, zelfs tegen goede betaling, derwaarts wilde vergezellen, zoodat „ik van de reis moest afzien. Inmiddels is het mij bekend, dat „praauwen van Endeh, zoo ook Chineezen van Koepang en personen „van andere plaatsen, daar van tijd tot tijd gaan handel drijven; „dat wil zeggen zij komen ten anker te Waaï-waoe of te Aiméré „en handelen aan het strand met het volk van Mangarai en met „die uit het gebergte, welke laatste eene kleinigheid b.v. een parang „of een paar armbanden van tin vervaardigd bij de handelaren te „koop aanbrengen. De armbanden zijn zwaar, grof, meer dan een „hand breed en worden boven de elleboog gedragen" [1]). Volgens J. G. F. Riedel wordt het tin in Liu en Langgi (lees Langga) door de inboorlingen verzameld „in a mysterious manner" [2]).

Was er tot nu slechts sprake geweest van de vermeende aanwezigheid van tin in het landschap Rokka, in 1877 schreef F. C. Heynen: „volgens geloofwaardige berichten wordt er binnen het „gebied van den Radja van Larantoeka ergens in Flores eene aan„zienlijke hoeveelheid tin gevonden,.... de naar zilver gelijkende „tinnen voorwerpen schonken onlangs nog aan een reiziger, dien „we op Flores ontmoetten de overtuiging, dat het tin aldaar van „uitnemende hoedanigheid is" [3]).

Een door L. P. den Dekker, d.d. Koepang 1 Juli 1882, ingediend, maar niet ingewilligd verzoek, om vergunning tot mijnbouwkundige nasporingen op Flores, de Solor- en de Alor-eilanden, deed de aandacht der Regeering opnieuw op het tin vestigen. Aan de dientengevolge aan den resident van Timor alsmede aan den civielgezaghebber van Larantoeka gegeven opdracht, zoo mogelijk eenige van Rokka afkomstige tinnen voorwerpen in handen te krijgen, werd voldaan [4]).

Uit het door H. Crétier verrichte onderzoek bleek, dat een tinnen armband lood bevatte, terwijl een monster tinerts sterk ijzerhoudend was. Verder leidde het onderzoek van eenige kogels tot het resultaat, dat deze niet uit tin, maar in hoofdzaak uit lood en zink met sporen

[1]) Iets over Endeh. Tijdschr. voor Ind. T. L. en Vk. **29**. Batavia 1877, blz. 515.

[2]) The island of Flores or Pulau Bunga [sic.!]. Revue coloniale internationale I. Amsterdam 1886, blz. 66.

[3]) Het rijk van Lanantoeka op het eiland Flores. Studiën op Godsdienstig, Wetenschappelijk en Letterkundig Gebied. **8**, No. 6. 's Hertogenbosch 1876, blz. 34—35. Tinnen armbanden van Oost-Flores beschreef A. Jacobsen (Reise in die Inselwelt des Banda-Meeres. Berlin 1896, blz. 606—61).

[4]) Verslag van het Mijnwezen in Ned.-Indië over het jaar 1882—83. Jaarboek van het Mijnwezen in Ned.-Ind. **12**. 1884. Techn. en administr. ged., blz. 376, 304.

van tin, koper en ijzer waren samengesteld [1]). Mocht het „sterk ijzerhoudend" erts identiek zijn met het in den catalogus van de Mineralogische Verzameling van het Hoofdbureau van het Mijnwezen te Batavia onder N°. 3302 vermelde monster „Stroomtinerts van Oost-Flores" en werkelijk tin bevatten, dan is het zeker niet van dat gebied afkomstig, alwaar wel op verschillende plaatsen magnetisch titaanijzerzand, maar geen tin gevonden wordt.

Bij besluit van den Gouverneur-Generaal O. VAN REES van 5 Augustus 1887, N°. 4 werd de resident van Timor gemachtigd om den civielen gezaghebber E. F. KLEIAN op te dragen, ter verkrijging van zekerheid omtrent het voorkomen van tinertshoudende gronden in het binnenland van het eiland Flores, zich te begeven naar het aan de zuidkust van dat eiland gelegen landschap Rokka. [2]) KLEIAN had zich voorgesteld zijn doel te bereiken, door als uitgangspunt te kiezen de plaats Nanga Lian in het aan de noordkust gelegen landschap Toa [3]), alwaar hij op den 12 September landde. Den 16 werd naar Nbai [4]) (ca. 8°34′ Z., 121°10′ O.) gemarcheerd, de verdere doortocht naar Soa en Poma, de vermeende vindplaatsen van het tinerts, werd echter beslist geweigerd. Een bergbewoner van het dorp Dora vertelde, dat weinige dagen loopens, ter plaatse genaamd Watam Kadjan, gelegen tusschen Poma en Soa, gedegen stukken tin in de ravijnen na afloop van den regentijd verzameld werden, om ervan armbanden en andere sieraden te vervaardigen. Naar het strand op den 19 teruggekeerd, werd den 20 de reis naar Rioem vervolgd, waar echter de radja van tin niets afwist en evenmin genegen was een tolk of gids voor den tocht naar het binnenland mede te geven. Onverrichterzake werd daarna de terugreis naar Koepang aanvaard.

Toen nu in het jaar 1888 twee concessieaanvragen inkwamen en wel eene door A. LANGEN, die door een Chinees een stuk graniet, benevens een monster tinerts, als zijnde afkomstig van de „rivier Aspana" ontvangen had en eene tweede door R. VAN DEN BROEK [5]) met 4 anderen, die vergunning voor de exploitatie van 100000 bouws (!)

---

[1]) Bijdragen uit het scheikundig laboratorium van het hoofdbureau van het Mijnwezen. Jaarboek van het Mijnw. **13**. 1884. Wetensch. ged., blz. 312.

[2]). Koloniaal Verslag van 1891, blz. 23.

[3]) Hij had aan dit landschap reeds in 1875 een bezoek gebracht. (Een voetreis over het oostelijk deel van Flores. Tijdschr. v. Ind. T. L. en Vk. **34**. 1891, blz. 530—532.

[4]). Embai volgens J. W. STOUTJESDIJK.

[5]). Deze ondernam in 1889 eene wetenschappelijke reis in opdracht van het Kon. Nederl. Aardrijkskundig Genootschap. Van de verkregen resultaten werd echter nimmer iets vernomen.

verzochten, besloot de Gouverneur-Generaal C. PIJNACKER HORDIJK tot het instellen van een onderzoek naar den vermeenden tinertsrijkdom van Flores door een deskundige. Bij besluit van 20 September 1889, No. 18 werd aan den ingenieur van het Mijnwezen, C. J. VAN SCHELLE de leiding daarvan opgedragen. De expeditie vertrok den 15 November van Batavia en kwam den 30. daaraanvolgende te Koepang aan. Nadat de resident van Timor den civielgezaghebber E. F. KLEIAN aangewezen had de expeditie te vergezellen, vertrok deze den 3 December naar Larantoeka en verder naar Endeh, alwaar de posthouder F. A. BRUGMAN zich bij haar voegde. Den 10 werd te Soei, aan de westzijde der Aiméré-baai gelegen, gedebarkeerd en een verkenningstocht in NO-richting tot den kampong Foan ondernomen, waar echter geen der bewoners bereid werd gevonden de expeditie naar Langga, „welke kampong gezegd wordt bij de tinstreek te liggen", te vergezellen. Na de terugkeer op den 11 December werd een bivak aan de monding der Aiméré-rivier betrokken en daarna den 15. opnieuw opgebroken. Na een marsch van 10 uren in noordoostelijke richting werd de bergrug Watoe Loko, in de nabijheid van Ekofeto, bereikt. Den volgenden ochtend had kort vóór het vertrek een overval plaats, waarbij VAN SCHELLE en KLEIAN door klewanghouwen gewond werden. In een geforceerden march werd naar de Aiméré-baai teruggetrokken, waarna deze den 17. 's namiddags verlaten werd, om naar Koepang terug te stoomen [1]).

Uit de verkregen inlichtingen kwam VAN SCHELLE tot het besluit: „1°. dat geen der Endehneezen, welke de kuststreek van Rokka en „het aangrenzende Mangarai bezocht had, iets wist van invoer van „tin onder welken vorm ook; 2°. dat de bergbewoners dier streken, „met wie zij in aanraking komen, tinnen versierselen bezitten en „ook tin gebruiken tot het bezwaren van vischnetten; 3°. dat het „tin voor hen weinig waarde heeft en ijzer en koper door hen meer „op prijs wordt gesteld; 4°. dat steeds als vindplaats van tin eene „bepaalde streek wordt opgegeven, gelegen ten noorden van den berg „Rokka en tin daar in grootere hoeveelheden in het bezit der inboor„lingen is" [2]). Verder werd betoogd, dat het „vroeger wel eens „geopperde denkbeeld, dat het tin, hetwelk de lieden van Rokka „bezitten, zou zijn ingevoerd of afkomstig van soldeersel van petro-

---

[1]) Koloniaal Verslag van 1890, blz. 21. — Verslag van het Mijnwezen over het 4e kwartaal 1889, blz. 11. — J. C. VAN SCHELLE. Verslag van het onderzoek naar het voorkomen van tinertshoudende gronden op Flores. Extra-Bijvoegsel der Javasche Courant. Batavia 1890, No. 10. — TH. POSEWITZ. Die niederländisch-indische Zinnerzexpedition auf Flores. Das Ausland 64. Stuttgart 1891, blz. 145—149.

[2]) In werkelijkheid werden meer dan een dozijn plaatsen genoemd.

„leun- of andere blikken, als geheel onhoudbaar moet worden „verworpen".

De slotsom van zijne beschouwingen was: „Zoover mijne verkre„gen inlichtingen reiken, moet ik aannemen, dat de bodem ten „noorden van den Rokka zeer rijk is aan tinerts. „ . . . Langs eene „spleet, die waarschijnlijk van Oost naar West langst de zuidkust „van Flores verloopt, hebben zich de vulkanische producten een „uitweg gebaand en de andere vormingen gedeeltelijk bedekt. De „tinertshoudende streek ligt nu aan de grens van beide vormingen „en men moet aannemen, dat de ondere vorming aldaar sterk met „tinerts geïmpregneerd en dit bij de desaggregatie aan de opper„vlakte vrij komt".

De gunstige verwachtingen, die door het rapport van VAN SCHELLE verwekt werden, gaven aan de Indische Regeering aanleiding tot het zenden van eene tweede expeditie, ditmaal echter gesteund door een sterke troepenmacht (Besluit van 31 Maart 1890). [1])

Den 11 Mei 1890 vertrok een detachement van Soerabaja en kwam den 14en in de Aiméré-baai, alwaar aan den linkeroever der Wai Moké (Aiméré-rivier) een bivak opgeslagen werd. Den 8. Juli werd het bekende Watoe Loko bezet. Den 24. en 25. daaraanvolgende

[1]) Koloniaal Verslag van 1870, blz. 22., 1891, blz. 23—29. — Verslag van het Mijnwezen over het 2de kwartaal 1890, bl. 16; 3de kw. 1890, bl. 12. — P. G. SCHMIDHAMER. De expeditie naar Zuid-Flores. Indisch Militair Tijdschrift. 24. Batavia—'s Gravenhage 1893, blz. 101—115, 197—213, 289—307, 315—404, 493—504, 25. 1894, blz. 1—11.

werden door J. C. van Schelle in oostelijke en noordoostelijke richting daarvan en onder bescherming van eene sterke patrouille tochten naar de gewaande tinstreek ondernomen. In plaats van ertshoudende terreinen ontmoette men echter kraterbergen, waarvan de Kopo Lebo en de Lebi Sega beklommen werden. Den 29 werd door de patrouille de top van den 1650 M. hoogen Wolo Méré bereikt en ontwaard, dat het terrein, voor zoover het overzien kon worden, van vulkanischen aard was.

Na deze volslagen mislukking, werd een laatste poging gewaagd de „tinstreek" te bereiken en wel van uit het aan de noordkust gelegen landschap Toa, waar E. F. Kleian in 1887 informatiën ingewonnen had. Bij besluit van 10 September 1890 N°. 1 werd bepaald, dat van Schelle en zijne begeleiders de zuidkust zou verlaten, om zich naar het bovenvermelde landschap te begeven. Intusschen was den 26 September eene kolonne aldaar gearriveerd, die den 27 October haar hoofdkwartier naar Nbai overbracht. Nadat van Schelle het terrein wegens ziekte had moeten verlaten, kwam in zijne plaats de opziener A. F. H. Heusch, waarna het binnenland ingetrokken werd en wel langs de Koli-rivier naar Moendé, maar ook op dezen tocht werden slechts vulkanische vormingen gevonden. [1]) Toenemende ziektegevallen maakten een langer verblijf ondoenlijk, zoodat Nbai den 23 November en Remang den 2 December ontruimd moest worden. [2])

Intusschen werden nog van andere zijde inlichtingen aangaande de aanwezigheid van tin ingewonnen. J. W. Meerburg zag op zijnen tocht dwars door Manggarai in 1890 nergens een uit tin vervaardigd voorwerp; slechts te Nanga Mborong verkreeg hij een tinnen armband, dat gezegd werd van Andoewa, ten W. van Wai Moké, alwaar ook het tinerts gevonden zoude worden, afkomstig te zijn. [3]) In het begin 1891 werd de controleur J. F. Hoedt naar de Noordkust van Flores gezonden, naar aanleiding van een van Albert Colfs afkomstig bericht, [4]) volgens hetwelk de bewoners van Potta

---

[1]) Volgens P. G. Schmidhamer was Poré de ware vindplaats van het tin, (blz. 404) en niet Poma, Moendé en Soa (blz. 500).

[2]) Koloniaal Verslag van 1891, blz. 26—29. — J. W. Stoutjesdijk. Een mededeeling over het eiland Flores. Tijdschr. K. Nederl. Aardr. Gen. (2) 8. 1891, blz. 748—749, kaart N°. IV.

[3]) Dagboek van den controleur van Bima J. W. Meerburg gehouden gedurende zijne reis door het binnenland van Manggarai. Tijdschr. v. Ind. T. L. en Vk. 36. Batavia 1893, blz. 143, 148.

[4]) Colfs deed eene reis door Manggarai in 1880. In zijne reisbeschrijving wordt met geen enkel woord van de bovenstaande mededeeling gewag gemaakt. (Het Journaal van Albert Colfs. Batavia 1888, blz. 71—72).

tin aan de markt brengen. Die mededeeling werd door hem niet bevestigd, daarentegen werd hem verteld, dat in het landschap Doea, ten Zuiden van Potta, tin, goud en zelfs diamanten aanwezig waren. [1])

Het laatste onderzoek had eindelijk gedurende de jaren 1910 en 1911 plaats en wel door J. J. PANNEKOEK VAN RHEDEN. In het tweede zijner hieronder vermelde geschriften [2]) zegt hij ten opzichte van het voorkomen van tin: „Volgens de berichten van WICHMANN en VAN „SCHELLE was er reden te vermoeden, dat het tin, hetwelk de „bevolking van midden Ngada gebruikt, afkomstig zou zijn van in „dit landschap zelve gewonnen erts. [3]) Als vermoedelijke vindplaats „wordt de streek ten Noorden van de vulkaan Inië Rië aangegeven. „Bij gelegenheid van de expeditie in Noord Ngada in 1890 werd bij „Toreng eene geringe hoeveelheid fijne cassiteriet verzameld. *Het mij „opgedragen onderzoek omtrent het voorkomen van tinerts in deze „streken kon wegens den ongunstigen politieken toestand nog niet ten „einde gebracht worden.*" [4])

Na de bovenstaande historische uiteenzetting willen wij thans trachten de vraag te beantwoorden of er redenen bestaan, om aan te nemen, dat tin op Flores aanwezig is. J. C. VAN SCHELLE had die vraag in bevestigenden zin beantwoord en wel op grond van de 3 volgende stellingen 1°. dat niets bekend is omtrent den invoer van tinnen voorwerpen, 2°. dat de bergbewoners tinnen versierselen bezitten en 3°. dat het tin voor hen weinig waarde heeft en ijzer en koper door hen meer op prijs wordt gesteld. Hoewel de juistheid daarvan in 't algemeen gaarne erkend zal worden, mag de opmerking

---

[1]) Verslag van de reis van den Controleur HOEDT naar de noordkust van West-Flores. Tijdschr. voor Ind. T. L. en Vk. **36**. 1893, blz. 281, 292.

[2]) Eenige geologische gegevens omtrent het eiland Flores. Jaarboek van het Mijnwezen in Ned. Ind. **39**. 1910. Batavia 1912. Verhandel. blz. 132—138, pl. X. — Overzicht van de geographische en geologische gegevens verkregen bij de Mijnbouwkundig-geologische verkenning van het eiland Flores in 1910 en 1911. Jaarboek van het Mijnwezen **40**. 1911. Batavia 1913. Verhdlg., blz. 208—226.

[3]) Deze opmerking is, voor zoover dit mijn persoon betreft, geheel verzonnen. Het eenige wat door mij hieromtrent ooit geschreven werd, luid aldus: „Ebenso „schleierhaft (nl. als de herkomst der Moeti Tanah) ist die Herkunft des Zinns, dem „eine gleiche Entstehung zugeschrieben wird. Es bedarf keiner eingehenden Auseinandersetzung, um darzuthun, dass Zinnerz durch brennendes Gras nicht reducirt „werden kann. Man hat auch noch niemals die geringste Spur von Zinnerz auf „Flores gefunden. Die uns zu Gesicht gekommenen Gegenstände aus Zinn hat „WEBER beschrieben. Sie sind sämmtlich bleihaltig." (Tijdschr. K. Nederl. Aardr. Genootsch. (2) **8**. 1891, bldz. 230—231). Niet anders is het gesteld met de opmerking van P. G. SCHMIDHAMER aangaande de „mededeelingen van de . . . professoren WICHMAN en MAX WEBER" (t. a. p. blz. 106).

[4]) T. a. p., blz. 226.

niet achterwege blijven, dat zij niets bewijzen, want er worden in het bezit der Rokkanezen nog voorwerpen van anderen aard gevonden, waarvan de herkomst evenmin bekend is, maar die onmogelijk door hen vervaardigd kunnen zijn. Daartoe behooren nl. lensvormige stukken van geelkoper, door de Endehneezen „mas di Rokka" (goud van Rokka) genoemd en de vuil-geelroode kralen, in den Timor-Archipel onder den naam van Moeti Tanah of Moeti Salah bekend. Deze zijn van een kunstig bewerkt glas vervaardigd en zeer zeker niet afkomstig van den Maleischen Archipel, [1]) maar er gaat van hen hetzelfde verhaal als van het tin, nl. dat zij op den bodem te voorschijn komen als het gras verbrand is. [2])

Aangaande het „mas di Rokka" werd reeds door A. FRENZEL aangetoond, dat het een alliage van tin en koper is. [3]) In December 1888 te Mbawa zijnde, werd mij door de bergbewoners daarvoor een goudstuk „met het springende paard" (£ 1) gevraagd. Dit „goud van Rokka" kan evenmin van Flores afkomstig zijn, want een zoo laag staand volk is niet in staat een dergelijk alliage te fabriceeren. [4]) Met betrekking tot de zoogen. tinnen voorwerpen kan hetzelfde gezegd worden. Reeds in 1884 was bekend, dat zij in werkelijkheid uit een alliage van tin en lood bestaan, een feit, waarmede, en wel in de eerste plaats door J. C. VAN SCHELLE, geen rekening gehouden werd, ook later niet toen een tijdens den veldtocht in 1890 verkregen stuk „tin" bleek te bestaan uit 59,8 $^0/_0$ tin en 40,2 $^0/_0$ lood. [5]) Evenzoo deed MAX WEBER uitkomen, dat de door hem in 1888 gekochte armbanden eene samenstelling uit die twee metalen vertoonden. [6]) Het door hem medegedeelde feit, dat door de inboorlingen van Oost-Flores blikken bussen werden uitgesmolten, om het soldeersel

---

[1]) Dit onderwerp werd zeer uitvoerig door G. P. ROUFFAER behandeld. (Waar kwamen de raadselachtige moetisalah's (aggri-kralen) in de Timor-groep oorspronkelijk vandaan? Bijdr. v. de T. L. en Vk. (6) **6**. 's Gravenhage 1899, blz 409—675).

[2]) J. E. TEYSMANN. Verslag eener botanische reis van Timor... Natuurk. Tijdschrift van Ned. Ind. **34**. Batavia 1874, blz. 350. — S. Roos. Iets over Endeh. Tijdschr. voor Ind. T. L. en Vk. **24** 1877, blz. 501.

[3]) Mineralogisches aus dem Ost-Indischen Archipel. Tschermaks Mineralog. Mittheilg., Wien 1877, blz. 306.

[4]) Wat betreft het koper, de invoer op Flores staat tenminste sedert het midden der 18e eeuw vast (J. C. M. RADERMACHER. Korte beschrijving van het eiland Celebes en de eilanden Floris, Sumbawa, Lombok en Bali. Verhandel. Batav. Genootsch. v. K. en W. **4**. Batavia 1786, blz. 252.)

[5]) Koloniaal Verslag van 1891, bl. 26.

[6]) Mededeelingen over zijne reizen in Indië. Tijdsch. K. Nederl. Aardr. Gen. (2) **7**. 1890, blz. 457. — Ethnographische Notizen über Flores und Celebes. Intern. Archiv. f. Ethnographie, Suppl. **3**. Leiden 1890, bl. 15, 16.

tot armbanden enz. te verwerken, gaf aan VAN SCHELLE aanleiding tot de opmerking, dat een dergelijk denkbeeld met betrekking tot de Rokkas „als geheel onhoudbaar moet worden verworpen." WEBER had echter uitdrukkelijk verklaard, dat eene dergelijke herkomst voor de tinnen voorwerpen uit het landschap Rokka onaannemelijk was. Aangezien tot de bedoelde armbanden ook lood behoort, waarvan eene invoer in vroegere tijden evenmin bekend is als die van tin, zoude de gevolgtrekking gemaakt moeten worden, dat ook dit metaal van Flores zelf afkomstig moest zijn. Daargelaten het feit, dat looderts slechts in sporen voorkomt [1]), zal wel bij niemand de gedachte opkomen de bevolking van de kunst, daaruit het metaal te reduceeren, te verdenken.

Zeer terecht heeft een 14-jarige jongen, die in 1890 gevangen werd met het doel, om hem te kunnen ondervragen, opgemerkt: „wat betreft het tin, daarvan wist hij niets te zeggen; het ten „hunnent aanwezige tin hebben zij als poesaka van hunne voorouders" [2]). Mocht men willen tegenwerpen, dat als poesaka beschouwde voorwerpen in den regel meer in eere gehouden worden, dan moge er op gewezen worden, dat sedert jaren het goud, dat in de gedaante van sovereigns door Australische paardenhandelaars naar Soemba gebracht wordt, van waar het zijn weg naar Flores gevonden heeft, meer in den smaak valt. Buitendien worden de inboorlingen tijdens de niet zeldzame misoogsten genoodzaakt zich van voorwerpen, waaraan zij gehecht zijn, te ontdoen, om aan voedsel te komen.

De slotsom is, dat de metalen voorwerpen in het Rokkagebied niet afkomstig zijn van het eiland zelf, maar dat zij in vroegere tijden werden ingevoerd. Hunne herkomst is even onbekend als die van de verschillende metalen voorwerpen, welke men bij de inboorlingen van andere eilanden gevonden heeft.

De laatste te beantwoorden vraag is, of de geologische gesteldheid van het eiland van dien aard is, dat er eenig uitzicht bestaat tinerts — in welken vorm ook — te kunnen opsporen. Voor dat doel moge het volgend overzicht dienen. Op West-Flores, waarvan de oostelijke grens gelegen is tusschen 120°53′ O. aan de noord- en

[1]) Loodglans werd door J. J. PANNEKOEK VAN RHEDEN in kleine hoeveelheden aangetoond in de nabijheid van Lowo Sipi (Endeh) en op het Batoe Asa-schiereiland (Manggarai). J. P. FREYSS meende, dat hetzelfde mineraal bij Rioem en bij Geliting op de noordkust voorkomt, hetgeen zeer onwaarschijnlijk is. R. EVERWIJN vermeldde lood van den berg „Himendiri in West-Timor" (Jaarboek van het Mijnw. 1872. I, blz. 261). De berg heet in werkelijkheid Ilimandiri en is gelegen in Oost-Flores. Het bedoelde stuk is een augietandesiet, die ijzerglans bevat, lood is echter in 't geheel niet aanwezig.

[2]) Java-Bode, Dinsdag 8 Juli 1890, N⁰. 154.

120°47′ O. aan de zuidkust, doet zich tusschen het noordelijke en het zuidelijke gedeelte reeds een orographisch verschil voor. Hier zeer geaccidenteerde terreinen, steile tot 2646 M. hooge bergen en diep ingesneden dalen en ravijnen, ginds een meer heuvelachtig gebied, waarin slechts enkele bergen eene hoogte van 1000 M. en meer bereiken. Deze noordelijke helft wordt in hoofdzaak door eene vorming overdekt, waaraan J. J. Pannekoek van Rheden den naam van Reo-formatie gegeven heeft en die uit kalksteen — vooral koraalkalksteen — bestaat, die nu en dan op eruptiefgesteente rust, en waarin somtijds vulkanische producten opgesloten zijn. Plaatselijk wordt zij door tuf overdekt [1]). Aangaande de gevonden organische overblijfselen schrijft Pannekoek: „Bij een voorloopige bezichtiging werden gecon-„stateerd: Orbitoiden, Koralen, Zeeëgelstekels, Natica, Cerithium, „Conus, Lima (Plagiostoma), Ctenostreon, Gervillia, Isocardia, Tere-„dina". Een zonderling mengelmoes! Te hopen is het, dat deze „voorloopige" bezichtiging spoedig door eene meer nauwkeurige gevolgd zal worden. Uit de opmerking, dat de lagen van het eiland Rindja „schijnen jonger, waarschijnlijk Tertiair, te zijn", moet men afleiden, dat de sedimenten der Reo-formatie door hem voor mesozoïsch gehouden worden, hetgeen echter niet het geval kan zijn. H. Zollinger heeft reeds op de overeenkomst dezer lagen, wat hun petrographisch karakter betreft, met die van de zuidkust van Java (Besoeki, Kediri) gewezen [2]). Zij hebben dan ook geheel het karakter van neogene gesteenten, zooals reeds uit het optreden van Globigerinakalksteenen blijkt [3]). Intusschen maakt Pannekoek terecht een onderscheid tusschen hen en de jongere pleistocene koraalkalken, zooals zij op het eiland Longos, in de omstreken van Laboean Badjo en in de nabijheid van Reo gevonden worden. Aan de baai van Reo rusten zij op andesiet-conglomeraat [4]). Eene voortzetting der Reo-formatie wordt waarschijnlijk nog tot aan de Kolitang-baai [Soho Kolitang] 120°55′ O.L.

---

[1]) Overzicht van de geographische en geologische gegevens verkregen bij de Mijnbouwkundig-geologische verkenning van het eiland Flores. Jaarboek van het Mijnwezen in Ned. Indië. **40**. 1911. Batavia 1913. Verhandel. blz. 217—218.

[2]) Verslag van eene reis naar Bima en Sumbawa . . . . Verhandel. Batav. Gen. v. K. en W. **27**. Batavia 1850, blz. 14. Opmerking verdient zijne aanteekening volgens welke te Badjo (bedoeld is misschien Padja) een dagreis achter Bari eene heete bron is, die een vijver vormt, waarop eene bruine massa drijft, die aan de lucht verhardt en tot het teren van prauwen gebruikt kan worden.

[3]) Ook J. W. Retgers beschrijft van Dangkawai, 10 palen Z. ten W. van Reo gelegen, een foraminiferenhoudenden kalksteen. (Jaarboek van het Mijnw. **24**. 1895. Wet. ged., blz. 135.

[4]) A. Wichmann. Bericht über eine . . . . Reise nach dem Indischen Archipel. Tijdschr. K. Nederl. Aardr. Gen. (2) **8**. 1891. blz. 194.

gevonden. J. F. Hoedt vónd ten Oosten der uitgestrekte vlakte eene lage uit kalksteen bestaande heuvelrij en in de vlakte zelf eenige alleen staande heuvels van kalksteen [1]).

In de geheele zuidelijke helft van West-Flores werden tot nu toe slechts jongere tertiaire en posttertiaire eruptiefgesteenten gevonden. In het uiterste Zuidwesten, n.l. in de Madoera-baai, werden in 1899 door de Siboga-expeditie gesteenten verzameld, die bij nader onderzoek blijken augietandesiet te zijn. Verder westelijk moet de in 8° 46′ Z.B., 129° 58′O.L. zich verheffende 1212 M. hooge Sosa volgens D. F. van Braam Morris een nog werkzame vulkaan zijn [2]). Met de door hem genoemden vulkaan Toda (5000 vt.) zal wel de 1740 M. hooge Potjo Wai, de hoogste berg van het landschap Todo, bedoeld zijn. De 2696 M. hooge Potjo Leo werd reeds door J. P. Freyss een vulkaan genoemd [3]), die volgens Braam Morris nog werkzaam is. J. W. Meerburg, die in 1890 langs zijne hellingen trok, heeft hieromtrent niets opgemerkt [4]). De in de onmiddellijke nabijheid W.N.W. daarvan gelegen Potjo Lika (2212 M.) is volgens de kaart van Pannekoek vulkanisch en van den naburigen Potjo Rea (2006 M.) en den Mata Wae (2077 M.) zal wel hetzelfde gezegd kunnen worden. J. W. Retgers heeft de door J. W. Meerburg in deze streek verzamelde gesteenten mikroskopisch onderzocht. [5]). Hij vermeldt pyroxeenandesiet uit de Wai Renoe bij Dégé, kwartsaugietandesiet van dezelfde plaats, kwartshyperstheenandesiet en hoornblendehyperstheenandesiet uit de Wai Lédé bij Roeté aan den N.O.-voet van den Potjo Lika, hoornblendehyperstheenandesiet uit de Wai Soki tusschen Lidi en Todo, pyroxeenandesiet uit de Wai Madjo bij Todo, hoornblendepyroxeen- en hoornblendehyperstheenandesiet uit de Wai Maoe, eene zijrivier der Wai Mésé, 6 palen ten N. van Nanga Ramo. Ook het ten zuiden van deze plaats gelegen, 780 M. hooge Toreneiland (8°54′ Z.B., 120° 15,4′ O.L.) [6]) is waarschijnlijk van vulkanischen oorsprong.

Het geheele tusschen Nanga Ramo en de Aiméré-baai, de grens

---

1) Verslag van de reis van den controleur Hoedt naar de Noordkust van West-Flores, Tijdschr. v. Ind. T., L. en Vk. **36**. Batavia. 1893, blz. 292.

2) Nota van toelichting behoorende bij het contract gesloten met het landschap Bima. Tijdschr. v. Ind. T. L. en Vk. **36**. 1893, blz. 186.

3) Reizen in Manggarai en Lombok. Tijdschr. v. Ind. T. L. en Vk. **9**. Batavia 1860, blz. 506–507.

4) Dagboek van den controleur J. W. Meerburg, gehouden gedurende zijne reis door het binnenland van Manggarai. Tijdschr. v. Ind. T. L. en Vk. **36**. 1893, blz. 290.

5) Mikroskopisch onderzoek van gesteenten uit Nederl. Oost-Indië. Jaarboek van het Mijnwezen **24**. Amsterdam 1895, Wet. ged., blz. 135.

6) Ook Poeloe Ramo, Noesa Sigo, Gili-Enta of Emboeanga genoemd.

van West-Flores, gelegen gebied, is volgens de kaart van PANNEKOEK van vulkanischen aard. Het is bekend, dat de aan de westzijde der genoemde baai zich boven Soei verheffende bergen Komba (926 M.) en Loemoe (663 M.) uitgedoofde vulkanen zijn.

Wat Midden-Flores betreft, was aangaande de noordelijke helft bij gelegenheid van de expeditie in 1890 bekend geworden, dat men in het landschap Toa, in het stroomgebied der Nanga Koli, uitsluitend door vulkanisch terrein getrokken was. In het bovenstroomgebied dier rivier, in de omgeving van Soa (ca. 8°40′ Z., 121°2′ O.) — een der herhaaldelijk genoemde vindplaatsen van tinerts — vond PANNEKOEK op ± 400 M. hoogte een gebied van horizontaal gelaagde mergels met tusschenliggende lichtgele tuffen, die afdruksels van bladeren, mollusken, insecten en visschen bevatten. Hij stelde zich die lagen voor als sedimenten in een zoetwaterbassin afgezet en noemde die Soa-formatie. [1]) Verder oostelijk, tusschen Mautenda en Dondo aan de Noordkust is nog een terrein gelegen, dat volgens de kaart van PANNEKOEK overdekt wordt door sedimenten der Reo-formatie.

De zuidelijke helft van Midden-Flores bevat daarentegen de meeste nog werkzame vulkanen van dat eiland. Ten Oosten van de Aiméré-baai verheft zich in de eerste plaats de 2494 M. hooge Inije Rije [Inië Rië], meer bekend onder den naam van Goenoeng Rokka, die in een solfataratoestand verkeert. WILLIAM BLIGH zag hem het eerst op den 22 Augustus 1789 rookende [2]) en PANNEKOEK ontwaarde tijdens zijn bezoek in 1910, dat de solfatara's aan de oostzijde van den kraterbodem gelegen zijn. [3]) De lange kam van het Langga-gebergte schijnt volgens PANNEKOEK een Somma-rand van den Rokka-berg te zijn. Ten Oosten van genoemden berg verheft zich de 1466 M. hooge Watoe Sipi en verder een 1533 M. hooge, waarvan de naam onbekend is. Beide zijn uitgedoofde vulkanen.

In het Noordoosten van den Rokka wordt eene groep van niet meer werkzame vulkanen gevonden o. a. de Kopo Lebo, de ca. 2000 M. hooge Wolo Meré, de Pipodok, de Wolo Lega, de Lebi Saga, die tijdens de militaire expeditie in 1890 ontdekt werden. [4])

---

[1]) Eenige geologische gegevens omtrent het eiland Flores. Jaarboek van het Mijnwezen **30.** 1910. Batavia 1912. Verhdl., blz 135. — Overzicht van de geographische en geologische gegevens .... van het eiland Flores. Ibid. **40.** 1911. Batavia 1913, blz. 220—221.

[2]) A Voyage to the South Sea undertoken by Command of His Majesty. London 1792, blz. 246.

[3]) Eenige geologische gegevens. t. a. p., blz. 135—136.

[4]) P. G. SCHMIDHAMER t. a. p., blz. 389, 390, 393 en kaart.

De tot dusver geheel onbekende, 1600 M. hooge Inije Lika [Inië Like] werd in 1910 in Noord-Ngada opgespoord en door G. P. ROUFFAER beschreven. [1]) De zware, slechts 5 uren durende uitbarsting had in 1905 plaats. Aangaande den 2147 M. hoogen Amboe Rombo, ook Soeri Laki genoemd, meer bekend onder den naam van Goenoeng Keo weet men niet veel meer, dan dat hij sinds meer dan een halve eeuw in een toestand van solfatara-werkzaamheid verkeerd. De solfatara's zijn volgens PANNEKOEK vooral in de nabijheid van den noordrand van den top gelegen [2]). Aan de kust wordt als vast gesteente, voor zoover bekend, slechts augietandesiet gevonden [3]). De boven den ZW.-hoek der Endeh-baai zich verheffende Ngaroe Tangi (1537 M.) is eene vulkaanruïne.

In het gebied der Endeh-baai werd het westelijk gedeelte van hare noordkust en wel de omstreken van Nanga Pandan in 1910 door JOH. ELBERT onderzocht [4]). In zijne eerste mededeeling schreef hij, dat Midden-Flores door hem „durchquert" was geworden [5]) en dat hij gevonden had: grauwakken, diabaastuffen, melafierbrecciën, kwartsieten, kalkmergels, die misschien *palaeozoïsch* waren. In zijn twee jaren later verschenen werk zwijgt hij hierover, evenmin worden daarin de bovengenoemde gesteenten teruggevonden, maar geheel andere vermeld. Zich beroepende op de determinaties van M. BELOWSKY en G. RACK zegt hij aan de Wawoe Manoe Bala als vloerlaag gevonden te hebben hypersthseendiorietporfieriet, daarover hoornfels, die gevolgd werd door tufgesteente. Aan de steile hellingen van de Woro Weka in het dal der Oto Weka ontwaarde hij beneden augietdioriet, daarover hoornfels en verder kwartszandsteen. Hij veronderstelde de aanwezigheid van een contacthof van de plutonische gesteenten [6]). In de beschrijving der door ELBERT bijeengebrachte verzameling (in 't geheel 33 stuks) van de hand van GEORG RACK komt echter de naam van geen enkele der bovengenoemde gesteenten voor. Daarentegen beschrijft hij uit de Manoe Bala-rivier daciet en

---

[1]) De Inije Lika op de hoogvlakte van Ngada. Tijdschr. K. Ned. Aardr. Gen. (2) 27. 1910, blz. 1233—1239, zie ook J. J. PANNEKOEK VAN RHEDEN, Overzicht van de geographische en geologische gegevens. t. a. p., blz. 219, 223.

[2]) J. J. PANNEKOEK VAN RHEDEN. Eenige geologische gegevens. t. a. p., blz. 136—137. — Overzicht van de geographische en geolog. gegevens . . . t. a. p., blz. 220.

[3]) A. WICHMANN. Bericht über eine . . . Reise nach dem Indischen Archipel. Tijdschr. K. Nederl. Aardr. Genootsch. (2) 8. 1891, blz. 231 v.vlg.

[4]) B. HAGEN. Bericht über die von Dr. ELBERT geführte Sundaexpedition des Frankfurter Vereins für Geogr. und Stat. Petermanns Mittlg. 56. 1. 1910, blz. 308.

[5]) Eene eenigszins euphemistische uitdrukking, wanneer men bedenkt, dat de directe afstand tusschen Nanga Pandan en Geni slechts ca. 10 K.M. bedraagt.

[6]) T. a. p., blz. 201.

andesiet, uit de Oto Weka en Langa Weka uitsluitend andesiet! [1]) Bij de kaap Ngaroe Koea op de Noordkust der Endeh-baai komt volgens ELBERT een gelaagde grijze kalksteen voor, die talrijke Globigerina's en enkele Rotalia's bevat [2]). Ook te Liana in het noordelijke gedeelte van het landschap Endeh werd door PANNEKOEK een aan Foraminiferen rijke kalksteen gevonden, waarin buitendien scherfjes van kwarts, plagioklaas en biotiet aanwezig waren [3]). Het blijkt hieruit, dat de kalksteen jonger is dan de daciet. In het Ndona-dal ten Oosten van Amboegaga vond ik een rolstuk van Globigerina-kalksteen. Overigens zijn in genoemd landschap effusieve gesteenten met hunne tuffen en losse uitwerpselen overheerschend. Het zuidelijk gedeelte van het schiereiland Endeh wordt gevormd door den 635 M. hoogen berg Ija, meestal genaamd Goenoeng Api. Het materiaal waaruit hij gevormd werd is augietandesiet. Sedert geruimen tijd verkeert hij in een solfatara-toestand.

Benoorden dezen berg bevindt zich de slechts 394 M. hooge Poei of Goenoeng Medja, die een regelmatigen kratervorm behouden heeft [4]). Aan het schiereiland Endeh sluiten zich in noordelijke richting aan de bergen Kengo (514 M.) en Wongo (723 M.), die ELBERT als de twee koepels van één ringmuurberg beschouwt [5]). Vermoedelijk heeft de uitbarsting van een achter Brai gelegen berg in 1671, waarvan P. J. VETH gewag maakt, [6]) betrekking op de Kengo en niet, zooals ik vroeger meende, op de Poei.

Ten Westen van het Ndona-dal verheffen zich de Geli Bara (1731 M.) en Geli Moetoe (1494 M.), waarvan de laatste in een toestand van solfatara-werkzaamheid verkeert [7]). De uit dit gebied afkomstige pyroxeen- en labradoorandesieten werden door G. RACK beschreven [8]). Ik vond in 1888 in het Ndona-dal talrijke rolsteenen van daciet, labradoorandesiet, augietandesiet en aan de berghelling andesiettuf. Ten Oosten van den Ndona-vulkaan noemt ELBERT nog den Ndoeri, die eene solfatara heeft [9]). Wat het eiland Noesa Endeh

---

1) Petrographische Untersuchungen an Ergussgesteinen von Soembawa und Flores. N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **34**. 1912, blz. 73—82.

2) T. a. p., blz. 201.

3) Overzicht van de geogr. en geolog. gegevens t. a. p., blz. 219.

4) A. WICHMANN t. a. p., blz. 222.

5) T. a. p., blz. 202.

6) Het eiland Flores. Tijdschr. voor Nederl.-Indië. 1855. II. blz. 157.

7) J. J. PANNEKOEK VAN RHEDEN. Eenige geolog. gegevens t. a. p., blz. 157. — J. ELBERT. Die Sunda-Expedition. II. 1912, blz. 202.

8) T. a. p., blz. 78—82.

9) T. a. p., blz. 202.

gelegen in de Endeh-baai, betreft, dit is eveneens van vulkanischen oorsprong.

In het oostelijk gedeelte van Flores zijn de kalksteenvormingen zeer spaarzaam geworden. Het weinige hetgeen daaromtrent bekend is, beperkt zich tot de W.N.W. van Sikka in het landschap Lioe gelegen heuvelrug, waarop volgens H. TEN KATE de kampongs Kiaría (± 275 M.) en Riipoeang (± 350 M.) gelegen zijn [1]). Het door hem verzamelde gesteente is een echte Globigerina-kalksteen. In het verste Noordoosten komt dan in den omtrek van Tandjoeng Boenga of Kopondai, het bekende Floreshoofd, waaraan het eiland zijn naam te danken heeft, kalksteen voor. Op 300 M. afstand ten O. van genoemde kaap, ontdekte G. A. J. VAN DER SANDE een grot met stalaktieten. En eindelijk wordt volgens A. J. L. COUVREUR benoorden Larantoeka van af de Panté Lela tot aan de Panté Beli Beting, vooral tusschen de kampong Labao en de Ili Labao, koraalkalksteen aangetroffen [2]).

Het geheele overige gedeelte is van vulkanisch materiaal overdekt, waarvan de eentoonigheid slechts gebroken wordt door de talrijke, ten deele nog werkzame vulkanen. In het N. verheft zich ten westen van Maumeri, de 1446 M. hooge vulkaanruïne van de Kiman Boeleng. Werkzaam is daarentegen nog de achter Geliting, maar meer nabij de Zuidkust gelegen Goenoeng Dobo of Iliang (900 M.).

Het meest bekend, hoewel evenmin voldoende onderzocht zijn de vulkanen, die aan de Oostkust van Flores gelegen zijn. De 1570 M. hooge Ilimandiri heeft sedert onheugelijke tijden geen teeken van leven gegeven. Het gesteente waaruit hij is samengesteld, is in hoofdzaak augietandesiet [3]). De zuidoostelijk daarvan gelegen Kabalelo (1075 M.) is eene oude vulkaanruine. Westelijk daarvan is de Leworoh gelegen, waaraan zich op den 16 Maart 1881 een explosiekrater vormde [4]). De grootste, hoogste en het meest werkzame vulkaan in dit gebied is echter de Lobetobi die uit twee kegels, de 2170 M. hooge Lakilaki en de 2263 M. hooge Perampoean bestaat.

---

[1]) Verslag eener reis in de Timorgroep en Polynezië. Tijdschr. K. Nederl. Aardr. Gen. (2) **11.** 1894, blz. 221.

[2]) Een dienstreis benoorden Larantoeka (Oost-Flores). Tijdschr. K. Ned. Aardr. Genootsch. (2) **25.** 1908, blz. 554.

[3]) A. WICHMANN t. a. p., blz. 159. — G. RACK. Beiträge zur Petrographie von Flores. Centralbl. f. Mineral, 1913, blz. 134—139. — H. MÖHL beschreef van Okka, aan den zuidwestelijken uitlooper van den Ilimandiri gelegen, sanidientrachiet en hauynandesiet (N. Jahrb. f. Min. 1874, blz. 694—697). De determinatie was echter niet correct.

[4]) J. P. VAN DER STOK. Uitbarstingen van vulkanen ... gedurende het jaar 1881. Nat. Tijdsch. Ned.-Ind. **42.** 1882, blz 241.

G. F. TYDEMAN merkte ca. 37 K.M. ten W. van de Lobetobi een hoogen vulkaankegel op, waarmede denkelijk de Dara Woër bedoeld zal zijn [1]).

Zooals uit het voorafgaande blijkt, is er op Flores geen plaats voor praetertiaire sedimenten en eruptiefgesteenten. Intusschen werd er herhaaldelijk op de aanwezigheid van dergelijke gesteenten in de gedaante van rolstukken gewezen. Aan de baai van Bari vond ik in 1888 kwartsporfier, lei en kwartsiet [2]). Daaraan kan thans de mededeeling toegevoegd worden, dat in de rivier van Reo amphibool-graniet, waarin de hoornblende in chloriet veranderd is, en diabaas voorkomt. Nog verder oostelijk, en wel in het mondingsgebied der Nanga Koli, verzamelde A. F. H. HEUSCH volgens PANNEKOEK [3]) in 1890 kwartsiet en grauwakke (?). Aan de zuidkust, te Nanga Mbawa, werden door mij gevonden graniet (lees kwartsdioriet) en gabbro [4]), en eindelijk in het dal der Ndona-rivier kwartsdioriet. Geen dezer gesteenten werd ooit als vaste rots gevonden; zij bevinden zich derhalve op zijn minst „auf tertiärer Lagerstätte". Het zijn de laatste overblijfselen van rotsmassas, die door uitwassching in de conglomeraten terechtkwamen, waaruit zij later door omwerking weder vrij werden.

De oudste vormingen op Flores behooren tot de effusieve gesteenten van het karakter der dacieten, labradoorandesieten en hoornblende-andesieten met hunne tuffen, waarop die der kalksteenen der Reo-formatie en die der tuffen der Soa-formatie volgen. Zij werden door latere opheffing blootgelegd. Daarna was het eiland over zijne geheele lengte het tooneel van geweldige vulkanische erupties, waaruit de vele, slechts eerst ten deele bekende kraterbergen voortkwamen. Het door hen geproduceerde gesteentemateriaal bestaat — voorzoover onze kennis reikt — uitsluitend uit pyroxeenandesieten, die tot het pacifische type behooren. De slechts sporadisch optredende jongere koraalkalken zijn eerst na de vorming der vulkanen ontstaan.

De veronderstelling van VAN SCHELLE, dat de bodem „ten noorden van den berg Rokka zeer rijk is aan tinerts", blijkt niet slechts ijdel, maar tevens zeer kostbaar geweest te zijn.

---

[1]) Hydrographic Results of the Siboga Expedition. Siboga-Expeditie 3. Leiden 1903, blz. 56.

[2]) T. a. p., blz. 193.

[3]) Overzicht der geographische en geologische gegevens. t. a. p., blz. 229.

[4]) T. a. p., blz. 229.

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan: "*Over eene bijzondere Integraalvergelijking*".

1. In eene verhandeling „Recherches sur les fonctions cylindriques" (Mém. Soc. Roy. Sc. Liége 3ième Série t. VI 1905) gaven wij de oplossing van de integraalvergelijking

$$f(x)=\int_0^x \varphi(\beta)\, I_0\,(x-\beta)\, d\beta \,.\;\;\;\;\;\;\;\;\; (1)$$

in den volgenden vorm

$$\varphi(x)=\frac{df}{dx}+\int_0^x f(\beta)\frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta}\,dx \;\;\;\;\;\;\;\; (2)$$

Deze oplossing berust op de betrekking

$$\int_0^x I_k(\beta)\,\frac{I_n(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta=\frac{I_{n+k}(x)}{n}\begin{pmatrix} n=1\,.\,2\,.\,3\,.\,. \\ k=0\,.\,1\,.\,2\,.\,.\end{pmatrix}\;\;\;\;\;\; (3)$$

waaruit volgt dat zoo gegeven is

$$F(x)=c_0 I_0(x)+c_1 I_1(x)+c_2 I_2(x)+\ldots\;\;\;\;\;\;\; (4)$$

men mag besluiten dat ook

$$n\int_0^x F(\beta)\,\frac{I_n(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta=c_0 I_n(x)+c_1 I_{n+1}(x)+\ldots\;\;\;\;\;\;\; (5)$$

In het volgende stellen we ons voor te laten zien dat algemeenere integraalvergelijkingen op soortgelijke wijze kunnen worden opgelost.

2. Zij

$$f(x)=\int_0^x \varphi(\beta) I_p(x-\beta) d\beta \,.\;\;\;\;\;\;\;\;\; (6)$$

waarin p een geheel positief getal voorstelt.

Onderstellen we dat de gegeven functie $f(x)$ ontwikkelbaar zij in den vorm

$$f(x)=c_{p+1} I_{p+1}(x)+c_{p+2} I_{p+2}(x)+\ldots .$$

en de onbekende functie $\varphi(x)$ in den vorm

$$\varphi(\beta)=b_0 I_0(\beta)+b_1 I_1(\beta)+b_2 I_2(\beta)+\ldots$$

dan is dus de vraag om uit

$$\sum_{p+1}^{\infty} c_m I_m(x) = \sum_{0}^{\infty} b_n \int_0^x I_n(\beta) I_p(x-\beta)\, d\beta \,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

de coëfficienten b uit de coëfficienten c af te leiden.

Daartoe zullen we

$$u = \int_0^x I_n(\beta) I_p(x-\beta) d\beta$$

eerst in een anderen vorm schrijven.

Differentieerende komt

$$\frac{du}{dx} = \int_0^x I_n(\beta) \frac{dI_p(x-\beta)}{dx}\, d\beta$$

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \int_0^x I_n(\beta) \frac{d^2 I_p(x-\beta)}{d\beta^2}\, d\beta.$$

Nu is

$$\frac{d^2 I_p(x-\beta)}{dx^2} + \frac{1}{x-\beta}\frac{dI_p(x-\beta)}{dx} + \left\{1 - \frac{p^2}{(x-\beta)^2}\right\} I_p(x-\beta) = 0$$

of

$$\frac{d^2 I_p(x-\beta)}{dx^2} + I_p(x-\beta) = \frac{p^2}{(x-\beta)^2} I_p(x-\beta) - \frac{1}{x-\beta}\frac{dI_p(x-\beta)}{dx}$$

waarin het tweede lid zich laat herleiden met behulp der bekende betrekkingen

$$\frac{p}{x-\beta} I_p(x-\beta) = \tfrac{1}{2}\left[I_{p+1}(x-\beta) + I_{p+1}(x-\beta)\right]$$

$$\frac{d}{dx} I_p(x-\beta) = \tfrac{1}{2}\left[I_{p-1}(x-\beta) - I_{p+1}(x-\beta)\right].$$

Hiermede is dus

$$\frac{d^2 I_p(x-\beta)}{dx^2} + I_p(x-\beta) = \frac{p-1}{2}\frac{I_{p-1}(x-\beta)}{x-\beta} + \frac{p+1}{2}\frac{I_{p+1}(x-\beta)}{x-\beta}$$

en

$$\frac{d^2u}{dx^2} + u = \frac{p-1}{2}\int_0^x I_n(\beta)\frac{I_{p-1}(x-\beta)}{x-\beta}\, d\beta + \frac{p+1}{2}\int_0^x I^n(\beta)\frac{I_{p+1}(x-\beta)}{x-\beta}\, d\beta$$

of, volgens (3)

$$\frac{d^2u}{dx^2} + u = \tfrac{1}{2}\left[I_{n+p-1}(x) + I_{n+p-1}(x)\right]$$

$$\frac{d^2u}{dx^2} + u = (n+p)\frac{I_{n+p}(x)}{x}.$$

Deze differentiaalvergelijking geldt ook voor $p = 0$, zooals gemakkelijk is in te zien.

De algemeene oplossing dezer differentiaalvergelijking

$$u = A\sin x + B\cos x + (n+p)\int_0^x \sin(x-\beta)\frac{I_{n+p}(\beta)}{\beta}\,d\beta$$

moet nu, om de gezochte waarde u te vinden zoo bepaald worden dat voor $x = 0$ $u = 0$ en $\frac{du}{dx} = 0$, wanneer n en p niet gelijktijdig nul zijn. Waren n en p gelijktijdig nul dan zouden de voorwaarden zijn voor $x = 0$ $u = 0$ en $\frac{du}{dx} = 1$.

Algemeen heeft men dus

$$u = (n+p)\int_0^x \sin(x-\beta)\frac{I_{n+p}(\beta)}{\beta}\,d\beta$$

terwijl voor het geval $n = p = 0$

$$u = \sin x.$$

Stellen we nu

$$\sin(x-\beta) = 2\,[I_1(x-\beta) - I_3(x-\beta) + I_5(x-\beta) - \ldots]$$

en

$$\sin x = 2\,[I_1(x) - I_3(x) + I_5(x) \,..\,]$$

dan is, volgens (3)

$$u = 2\,[I_{n+p+1}(x) - I_{n+p+3}(x) + I_{n+p+5}(x) - \ldots].$$

Men heeft dus voor alle gevallen

$$\int_0^x I_n(\beta)\,I_p(x-\beta)\,d\beta = 2\,[I_{n+p+1}(x) - I_{n+p+3}(x) + I_{n+p+5}(x) - \ldots] \quad (8)$$

Keeren we nu terug tot de vergelijking (7), dan blijkt dat men heeft

$$\sum_{p+1}^{\infty} c_m I_m(x) = 2\sum_{n=0}^{\infty} b_n\,[I_{n+p+1}(x) - I_{n+p+3}(x) + \ldots]$$

waaruit volgt

$$c_{p+1} = 2b_0$$
$$c_{p+2} = 2b_1$$
$$c_{p+3} = -2b_0 + 2b_2$$
$$c_{p+4} = -2b_1 + 2b_3$$

enz.

zoodat

$$b_0 = \frac{c_{p+1}}{2}\ ,\ b_1 = \frac{c_{p+2}}{2}\ ,\ b_2 = \frac{c_{p+1}+c_{p+3}}{2}\ ,\ b_3 = \frac{c_{p+2}+c_{p+4}}{2}, \ldots$$

en de gezochte functie

$$\varphi(\beta) = \frac{c_{p+1}}{2} I_0(\beta) + \frac{c_{p+1}}{2} I_1(\beta) + \frac{c_{p+1}+c_{p+3}}{2} I_2(\beta) + \frac{c_{p+2}+c_{p+4}}{2} I_3(\beta) + \ldots \quad (9)$$

Hieruit laat zich gemakkelijk de oplossing (2) afleiden.

Is toch $p = 0$, dan is

$$f(x) = c_1 I_1(x) + c_2 I_2(x) + c_3 I_3(x) + \ldots$$

dus

$$\frac{df}{dx} = \frac{c_2}{2} I_0(x) + \frac{c_2}{2} I_1(x) + \frac{c_3 - c_1}{2} I_2(x) + \frac{c_4 - c_2}{2} I_3(x) + \ldots$$

Trekt men dit af van

$$\varphi(x) = \frac{c_1}{2} I_0(x) + \frac{c_2}{2} I_1(x) + \frac{c_1+c_3}{2} I_2(x) + \frac{c_2+c_4}{2} I_3(x) + \ldots$$

dan rest

$$\varphi(x) - \frac{df}{dx} = c_1 I_2(x) + c_2 I_3(x) + \ldots$$

of invoerende de stelling (5)

$$\varphi(x) - \frac{df}{dx} = \int_0^x f(\beta) \frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta} d\beta .$$

3. Wij zullen nu onderzoeken of ingeval p algemeen is, de oplossing (9) zich op soortgelijke wijze als (2) laat schrijven. Daarvoor is het van belang eerst de gevallen $p = 1$, 2, 3 afzonderlijk te behandelen.

I. $p = 1$.

Zij
$$f(x) = \int_0^x \varphi(\beta) I_1(x-\beta) d\beta$$

dan is

$$2^2 f^{(2)}(x) = 2\varphi(x) - \int_0^x \varphi(\beta) [3 I_1(x-\beta) - I_3(x-\beta)] d\beta .$$

Vermenigvuldigt men nu de 1e vergelijking met 4 en telt beide op, dan komt

$$2^2 f^{(2)}(x) + 4 f(x) = 2\varphi(x) + \int_0^x \varphi(\beta) [I_1 + I_3] d\beta$$

$$= 2\varphi(x) + 4\int_0^x \varphi(\beta)\,\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta$$

zoodat

$$2\varphi(x) - [2^2 f^{(2)}(x)] - 4\,[f(x)] = -4\int_0^x \varphi(\beta)\,\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta\,.$$

Het laatste lid dezer vergelijking kan nu als volgt herleid worden. Volgens (5) is

$$2\int_0^x \varphi(x)\,\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta = b_0 I_2 + b_1 I_3 + b_2 I_4 + \ldots$$

dus invoerende de waarden uit (9)

$$= \tfrac{1}{2}\,[c_2 I_2 + c_3 I_3 + c_4 I_4 + \ldots]$$
$$+ \;[c_2 I_4 + c_3 I_5 + c_4 I_6 + \ldots]$$

dus, weer volgens (5)

$$2\int_0^x \varphi(x)\,\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta = \tfrac{1}{2}\,f(x) + \int_0^x f(\beta)\,\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta\,.$$

Men vindt dus

$$2\varphi(x) - [2^2 f^{(2)}(x)] - 3\,[f(x)] = -2\int_0^x f(\beta)\,\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta \quad . \qquad (10)$$

wat wij niet anders zullen schrijven met het oog op de volgende gevallen.

II. $p = 2$.

Uit

$$f(x) = \int_0^x \varphi(\beta)\, I_2\,(x-\beta)\,d\beta$$

leidt men af

$$2 f^{(1)}(x) = \int_0^x \varphi(\beta)\,[I_1 - I_3]\,d\beta$$

$$2^3 f^{(3)}(x) = 2\varphi(x) + \int_0^x \varphi(\beta)\,[-4\,I_1 + 3\,I_3 - I_5]\,d\beta.$$

Vermenigvuldigt men nu de voorlaatste vergelijking met 4 en telt de beide laatste op dan komt

$$2^3 f^{(3)}(x) + 4[2f^{(1)}(x)] = 2\varphi(x) - \int_0^x \varphi(\beta)[I_3 + I_5]d\beta = 2\varphi(x) - 8\int_0^x \varphi(\beta)\frac{I_4(x-\beta)}{x-\beta}d\beta.$$

Volgens (5)

$$4\int_0^x \varphi(\beta)\frac{I_4(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta = b_0\,I_4 + b_1\,I_5 + b_2\,I_8 + \ldots$$

dus volgens (9)

$$= \frac{1}{2}\,[c_3 I_4 + c_4 I_5 + c_5 I_5 + \ldots]$$

$$+ \frac{1}{2}\,[c_3 I_6 + c_4 I_7 + c_5 I_8 + \ldots]$$

en weer volgens (5)

$$4\int_0^x \varphi(\beta)\,\frac{I_4(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta = \frac{1}{2}\int_0^x f(\beta)\,\frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta + \frac{3}{2}\int_0^x f(\beta)\,\frac{I_3(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta$$

zoodat

$$2\varphi(x) - [2^3 f^{(3)}(x)] - 4[2f^{(1)}(x)] = \int_0^x f(\beta)\,\frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta + 3\int_0^x f(\beta)\frac{I_3(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta \quad (11).$$

III. $p = 3$.
Uit

$$f(x) = \int_0^x \varphi\,(\beta)\;I_3\;(x-\beta)\;d\beta$$

bepaalt men

$$2^2 f^{(2)}\,(x) = \int_0^x \varphi(\beta)\;[I_1 - 2I_3 + I_5]\;d\beta$$

$$2^4 f^{(4)}\,(x) = 2\varphi\,(x) + \int_0^x \varphi(\beta)\;[-5I_1 + 6I_3 - 4I_5 + I_7]\;d\beta.$$

Vermenigvuldigt men nu de eerste vergelijking met 4, de tweede met 5, en telt vervolgens alle drie vergelijkingen op, dan komt

$$[2^4 f^{(4)}\,(x)] + 5[2^2 f^{(2)}\,(x)] + 4[f(x)] = 2\varphi(x)] + \int_0^x \varphi(\beta)\;[I_5 + I_7]\;d\beta =$$

$$= 2\varphi\,(x) + 12\int_0^x \varphi(\beta)\,\frac{I_6(x-\beta)}{x-\beta}\;d\beta$$

waarin

$$6\int_0^x \varphi(\beta)\frac{I_6(x-\beta)}{x-\beta}d\beta = b_0 I_6 + b_1 I_7 + b_2 I_8 + \dots$$

$$= \tfrac{1}{2}(c_4 I_6 + c_5 I_7 + c_6 I_8 + \dots)$$
$$+ \tfrac{1}{2}(c_4 I_8 + c_5 I_9 + c_6 I_{10} + \dots)$$
$$= \frac{2}{2}\int_0^x f(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}d\beta + \frac{4}{2}\int_0^x f(\beta)\frac{I_4(x-\beta)}{x-\beta}d\beta$$

zoodat

$$2\varphi(x) - [2^4 f^{(4)}(x)] - 5\,[2^2 f^{(2)}(x)] - 4\,[f(x)] =$$
$$= -\,2\int_0^x f(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}d\beta - 4\int_0^x f(\beta)\frac{I_4(x-\beta)}{x-\beta}d\beta \quad . \; (12)$$

4. Men vindt dus algemeen vooreerst, $A_i^{(p)}$ constant zijnde,

$$2\varphi(x) - A_0^{(p)}[2^{p+1}f^{(p+1)}(x)] - A_1^{(p)}[2^{p-1}f^{(p-1)}(x)] - A_2^{(p)}[2^{p-3}f^{(p-3)}(x)] - \dots =$$
$$= (-1)^p \,.\, 4p\int_0^x \varphi(\beta)\frac{I_{2p}(x-\beta)}{x-\beta}d\beta \quad . \; (13)$$

waarin het eerste lid afbreekt met den term

$$-\,A^{(p)}_{\frac{p}{2}}\,[2f^{(1)}(x)] \quad \text{of} \quad -\,A^{(p)}_{\frac{p+1}{2}}\,[f(x)]$$

naargelang p even of oneven is.

Het tweede lid herleidt men dan verder op de volgende wijze

$$2p\int_0^x \varphi(x)\frac{I_{2p}(x-\beta)}{x-\beta}d\beta = b_0 I_{2p} + b_1 I_{2p+1} + b_2 I_{2p+2} + \dots$$

dus volgens (9)

$$= \tfrac{1}{2}\,[c_{p+1}I_{2p} + c_{p+2}I_{2p+1} + c_{p+3}I_{2p+2} + \dots]$$
$$+ \tfrac{1}{2}\,[c_{p+1}I_{2p+2} + c_{p+2}I_{2p+3} + c_{p+3}I_{2p+4} + \dots]$$

of volgens (5)

$$2p\int_0^x \varphi(x)\frac{I_{2p}(x-\beta}{x-\beta}d\beta = \frac{p-1}{2}\int_0^x f(\beta)\frac{I_{p-1}(x-\beta)}{x-\beta}d\beta + \frac{p+1}{2}\int_0^x f(\beta)\frac{I_{p+1}(x-\beta)}{x-\beta}d\beta . (14)$$

Voegt men dit in de vergelijking (13) dan blijkt dus dat de functie $\varphi(x)$ behalve in differentiaalquotienten van $f(x)$, door middel van twee integralen waarin $f(x)$ optreedt kan worden uitgedrukt.

De wet der coëfficienten $A_0^{(p)}$, $A_1^{(p)}$, $A_2^{(p)}$, $A_3^{(p)}\dots$ is niet eenvoudig, zooals men uit de volgende tabel, samengesteld voor de eenvoudigste gevallen, kan zien.

p	$A_0^{(p)}$	$A_1^{(p)}$	$A_2^{(p)}$	$A_3^{(p)}$	$A_4^{(p)}$	$A_5^{(p)}$	$A_6^{(p)}$
1	1	3					
2	1	4					
3	1	5	4				
4	1	6	8				
5	1	7	13	4			
6	1	8	19	12			
7	1	9	26	25	4		
8	1	10	34	44	16		
9	1	11	43	70	41	4	
10	1	12	53	104	85	20	

Algemeen is

$$A_1^{(p)} = A_1^{(p-1)} + A_0^{(p-2)}$$
$$A_2^{(p)} = A_2^{(p-1)} + A_1^{(p-2)}$$
$$A_3^{(p)} = A_3^{(p-1)} + A_2^{(p-2)}$$
$$\cdots\cdots\cdots$$

(p even)

$$A_{\frac{p}{2}}^{(p)} = A_{\frac{p}{2}}^{(p-1)} = A_{\frac{p-2}{2}}^{(p-2)} = 4 + A_{\frac{p-2}{2}}^{(p-2)}$$

(p oneven)

$$A_{\frac{p+1}{2}}^{(p)} = 4$$

Kent men dus de coëfficienten behoorende bij de orden $p-2$ en $p-1$ dan kan men daaruit die behoorende bij orde p afleiden. Ter controle kan men nog opmerken dat zoo

$$\sum_i A_i^{(p)} = S_p$$

men heeft $S_p = S_{p-2} + S_{p-1}$.

Voor de eerste coëfficienten vindt men uit het voorgaande

$$\left.\begin{array}{l}
A_0^{(p)} = 1 \quad (p=1.2.3...) \\
A_1^{(p)} = p+2 \quad (p=1.2.3.4..) \\
A_2^{(p)} = \frac{1}{2!}(p^2+p-4) \quad (p=3.4.5...) \\
A_3^{(p)} = \frac{1}{3!}(p-4)(p^2+p-6) \quad (p=5.6.7...) \\
A_4^{(p)} = \frac{1}{4!}(p-5)(p-6)(p^2+p-8) \quad (p=7.8.9...) \\
A_5^{(p)} = \frac{1}{5!}(p-6)(p-7)(p-8)(p^2+p-10) \quad (p=9.10.11..)
\end{array}\right\} \quad . \ (15)$$

waarin de wet van opvolging duidelijk te zien is. Met deze waarden vindt men dus uit (13) en (14) de gevraagde oplossing.

4. Stellen we ons nu voor de integraalvergelijking

$$f(x) = \int_0^x \varphi(\beta) K(x-\beta)\, d\beta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

op te lossen, onder de voorwaarde dat de functiën $f(x)$ en $K(x)$ zich in reeksen laten ontwikkelen van den vorm

$$f(x) = c_1 I_1(x) + c_2 I_2(x) + c_3 I_3(x) + \ldots$$
$$K(x) = a_0 I_0(x) + a_1 I_1(x) + a_2 I_2(x) + \ldots$$

Dit vereischt dat deze functies eindig en continu zijn van 0 tot x.

Stelt men dan weer

$$\varphi(x) = b_0 I_0(x) + b_1 I_1(x) + b_2 I_2(x) + \ldots$$

dan wordt het tweede lid

$$\Sigma \Sigma\, a_p b_q \int_0^x I_q(\beta)\, I_p(x-\beta)\, d\beta$$

of

$$2\, \Sigma \Sigma\, a_p b_q \left[I_{p+q+1}(x) - I_{p+q+3} + I_{p+q+5} - \ldots \right]$$

Vergelijkt men dit met het eerste lid, dan verkrijgt men ter bepaling der coëfficienten b de volgende vergelijkingen

$$c_1 = 2a_0 b_0$$
$$c_2 = 2a_1 b_0 + 2a_0 b_1$$
$$c_3 = 2(a_2 - a_0) b_0 + 2a_1 b_1 + 2a_0 b_2$$
$$c_4 = 2(a_3 - a_1) b_0 + 2(a_2 - a_0) b_1 + 2a_1 b_2 + 2a_0 b_3$$

enz.

waaruit men vindt

$$2b_0 = \frac{1}{a_0} c_1$$

$$2b_1 = \frac{1}{a_0^2} \begin{vmatrix} a_0 & c_1 \\ a_1 & c_2 \end{vmatrix}$$

$$2b_2 = \frac{1}{a_0^3} \begin{vmatrix} a_0 & 0 & c_1 \\ a_1 & a_0 & c_2 \\ a_2 - a_0 & a_1 & c_3 \end{vmatrix}$$

$$2b_3 = \frac{1}{a_0^4} \begin{vmatrix} a_0 & 0 & 0 & c_1 \\ a_1 & a_0 & 0 & c_2 \\ a_2 - a_0 & a_1 & a_0 & c_3 \\ a_3 - a_1 & a_2 - a_0 & a_1 & c_4 \end{vmatrix}$$

enz.

Hiermede kunnen we dus schrijven

$$2\varphi(x)=\frac{1}{a_0}c_1 I_0+\frac{1}{a_0^2}\begin{vmatrix}a_0 & 0\\ a_1 & c_2\end{vmatrix}I_1+\frac{1}{a_0^3}\begin{vmatrix}a_0 & 0 & 0\\ a_1 & a_0 & 0\\ a_2-a_0 & a_1 & c_3\end{vmatrix}I_2+\frac{1}{a_0^4}\begin{vmatrix}a_0 & 0 & 0 & 0\\ a_1 & a_0 & 0 & 0\\ a_2-a_0 & a_1 & a_0 & 0\\ a_3-a_1 & a_2-a_0 & a_1 & c_4\end{vmatrix}I_3+..$$

$$+\frac{1}{a_0^2}\begin{vmatrix}a_0 & c_1\\ a_1 & 0\end{vmatrix}I_1+\frac{1}{a_0^3}\begin{vmatrix}a_0 & 0 & 0\\ a_1 & a_0 & c_2\\ a_2-a_0 & a_1 & 0\end{vmatrix}I_2+\frac{1}{a_0^4}\begin{vmatrix}a_0 & 0 & 0 & 0\\ a_1 & a_0 & 0 & 0\\ a_2-a_0 & a_1 & a_0 & c_3\\ a_3-a_1 & a_2-a_0 & a_1 & 0\end{vmatrix}I_3+..$$

$$+\frac{1}{a_0^2}\begin{vmatrix}a_0 & 0 & c_1\\ a_1 & a_0 & 0\\ a_2-a_0 & a_1 & 0\end{vmatrix}I_2+\frac{1}{a_0^4}\begin{vmatrix}a_0 & 0 & 0 & 0\\ a_1 & a_0 & 0 & c_2\\ a_2-a_0 & a_1 & a_0 & 0\\ a_3-a_1 & a_2-a_0 & a_1 & 0\end{vmatrix}I_3+..$$

$$+\frac{1}{a_0^4}\begin{vmatrix}a_0 & 0 & 0 & c_1\\ a_1 & a_0 & 0 & 0\\ a_2-a_0 & a_1 & a_0 & 0\\ a_3-a_1 & a_2-a_0 & a_1 & 0\end{vmatrix}I_3+..$$

of

$$2\varphi(x)=\frac{1}{a_0}(c_1 I_0+c_2 I_1+c_3 I_2+\ldots)$$
$$+\frac{1}{a_0^2}\begin{vmatrix}a_0 & 1\\ a_1 & 0\end{vmatrix}(c_1 I_1+c_2 I_2+c_3 I_3+\ldots)$$
$$+\frac{1}{a_0^3}\begin{vmatrix}a_0 & 0 & 0\\ a_1 & a_0 & 0\\ a_2-a_0 & a_1 & 0\end{vmatrix}(c_1 I_2+c_2 I_3+c_3 I_4+\ldots)$$
$$+\frac{1}{a_0^4}\begin{vmatrix}a_0 & 0 & 0 & 0\\ a_1 & a_0 & 0 & 0\\ a_2-a_0 & a_1 & a_0 & 0\\ a_3-a_1 & a_2-a_0 & a_1 & 0\end{vmatrix}(c_1 I_3+c_2 I_4+c_3 I_5+\ldots)$$

$+$ enz.

Is nu

$$f(x)=c_1 I_1+c_2 I_2+c_3 I_3+\ldots$$

dan is

$$2\frac{df}{dx}=c_1 I_0+c_2 I_1+c_3 I_2+\ldots$$
$$-(c_1 I_2+c_2 I_3+c_3 I_4+\ldots)$$

dus volgens (5)

$$c_1 I_0 + c_2 I_1 + c_3 I_2 + \ldots = 2\frac{df}{dx} + \int_0^x f(\beta)\frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta}d\beta$$

en volgens dezelfde formule

$$c_1 I_n + c_2 I_{n+1} + c_3 I_{n+2} + \ldots = (n-1)\int_0^x f(\beta)\frac{I_{n-1}(x-\beta)}{x-\beta}d\beta$$

zoodat

$$2\varphi(x) = 2A_0\frac{df}{dx} + A_1 f + \int_0^x \frac{f(\beta)}{x-\beta}[(A_0+A_2)I_1(x-\beta)+2A_3 I_2+3A_4 I_3+\ldots]d\beta$$

waarin

$$A_0 = \frac{1}{a_0}\ ,\quad A_1 = \frac{1}{a_0^2}\begin{vmatrix} a_0 & 1 \\ a_1 & 0\end{vmatrix}\ ,\quad A_2 = \frac{1}{a_0^3}\begin{vmatrix} a_0 & 0 & 1 \\ a_1 & a_0 & 0 \\ a_2-a_0 & a_1 & 0\end{vmatrix}, \ldots \quad (17)$$

Merkt men op dat

$$\frac{nI_n(x-\beta)}{x-\beta} = \tfrac{1}{2}[I_{n-1}(x-\beta) + I_{n+1}(x-\beta)]$$

dan kan men dit resultaat nog schrijven

$$\left.\begin{aligned}2\varphi(x) = 2A_0\frac{df}{dx} + A_1 f + \tfrac{1}{2}\int_0^x f(\beta)[-A_1 I_1(x-\beta + A_0 I_2]\,d\beta + \\ + \tfrac{1}{2}\int_0^x f(\beta)\sum_0^\infty (A_p + A_{p+2})I_p(x-\beta)\,d\beta\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Voor het geval dat men de vergelijking

$$2I_1(x) = \int_0^x \psi(\beta)K(x-\beta)\,d\beta$$

wil oplossen, volgt hieruit

$$\psi(x) = A_0 I_0(x) + A_1 I_1(x) + A_2 I_2(x) + \ldots .$$

zoodat men $\sum_0^\infty (A_p + A_{p+2})I_p(x)$ in functie van ψ zou kunnen uitdrukken. Men heeft toch

$$A_1 I_0(x) + A_2 I_1 + A_3 I_2 + \ldots = \frac{2d\psi}{dx} + A_0 I_1 + \int_0^x \psi(\beta)\frac{I_1(x-\beta)}{x\beta}d\beta$$

en, zooals in het volgende Artikel wordt bewezen

$$A_2 I_0(x) + A_3 I_1 + A_4 I_2 + \ldots = 4\frac{d^2\psi}{dx^2} + 2\psi + A_1 I_1 - A_0 I_2 - 2\int_0^x \psi(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x\beta}d\beta$$

dus

$$\sum_0^\infty (A_p + A_{p+2}) I_p(x) = 4\frac{d^2\psi}{dx^2} + 3\psi + A_1 I_1 - A_0 I_2 - 2\int_0^x \psi(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}d\beta.$$

5. Maken we nu eenige toepassingen van formule (18).

Zij vooreerst gevraagd de integraalvergelijking

$$f(x) = \int_0^x \varphi(\beta)\, I_0(x-\beta)\, d\beta$$

op te lossen. Men heeft dan

$$a_0 = 1, \quad a_1 = a_2 = \ldots = 0$$

en dus

$$A_0 = 1, \quad A_1 = 0, \quad A_2 = 1, \quad A_3 = A_4 = \ldots = 0$$

derhalve

$$2\varphi(x) = 2\frac{df}{dx} + \tfrac{1}{2}\int_0^x f(\beta)\,[2I_0(x-\beta) + 2I_2(x-\beta)]\, d\beta$$

of

$$\varphi(x) = \frac{df}{dx} + \int_0^x f(\beta)\frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta}d\beta$$

wat in overeenstemming is met (2).

Beschouwt men in de tweede plaats

$$f(x) = \int_0^x \varphi(\beta)\, I_1(x-\beta)\, d\beta$$

dan blijkt dat formule (18) niet kan toegepast worden daar deze onderstelt dat $a_0 \neq 0$. In dit geval verandert de formule een weinig.

Men heeft dan

$$2\varphi(x) = \frac{1}{a_1}(c_2 I_0 + c_3 I_1 + \ldots)$$
$$+ \frac{1}{a_1^2}\begin{vmatrix} a_1 & 1 \\ a_2 & 0 \end{vmatrix}(c_2 I_1 + c_3 I_2 + \ldots)$$

$$+\frac{1}{a_1^{\,3}}\begin{vmatrix} a_1 & 0 & 1 \\ a_2 & a_1 & 0 \\ a_3-a_1 & a_2 & 0 \end{vmatrix}(c_2 I_2 + c_3 I_3 + \dots)$$

$$+ \dots\dots\dots$$

Hierin is weer

$$c_2 I_2 + c_3 I_3 + \dots = f$$

$$c_2 I_1 + c_3 I_2 + \dots = 2\frac{df}{dx} + \int_0^x f(\beta)\frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta$$

Differentieert men dit opnieuw dan komt

$$c_2 I_0 + c_3 I_1 + \dots = 4\frac{d^2 f}{dx^2} + 2f - 2\int_0^x f(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta$$

dus, wanneer men de coefficienten nu door de letters B voorstelt

$$2\varphi(x) = B_0\left[4\frac{d^2 f}{d^2 x} + 2f - 2\int_0^x f(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta\right]$$

$$+ B_1\left[2\frac{df}{dx} + \int_0^x f(\beta)\frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta\right]$$

$$+ B_2 f$$

$$+ B_3\int_0^x f(\beta)\frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta$$

$$+ \dots\dots\dots\dots$$

of

$$2\varphi(x) = 4B_0\frac{d^2 f}{dx^2} + 2B_1\frac{df}{dx} + (2B_0 + B_2)f - 2B_0\int_0^x f(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta\; +$$

$$+\int_0^x \frac{f(\beta)}{x-\beta}\left[(B_1+B_3)I_1(x-\beta) + 2B_4 I_2 + 3B_5 I_3 + \dots\right]d\beta\,.$$

Stelt men nu weer

$$a_1 = 0 \qquad a_2 = a_3 = \dots = 0$$

dan vindt men

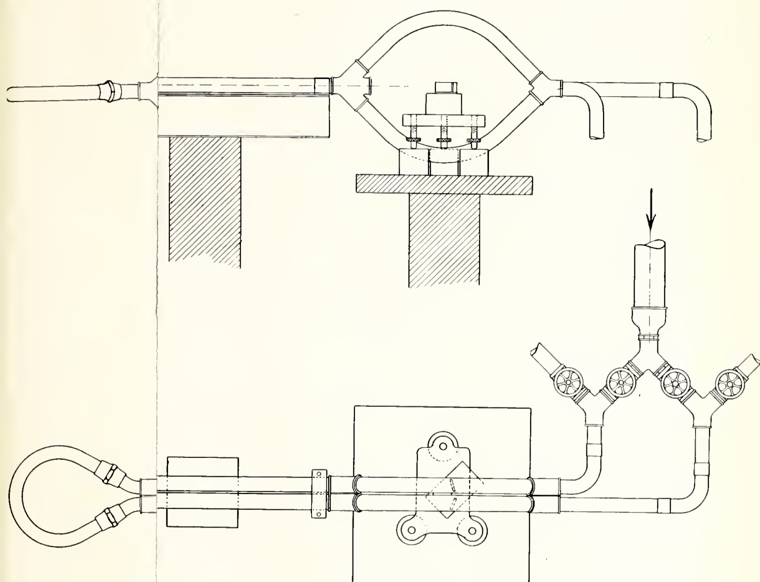
$$B_0 = 1 \qquad B_1 = 0 \qquad B_2 = 1 \qquad B_3 = B_4 = \dots + 0$$

dus

$$2\varphi(x) = 4\frac{d^2 f}{dx^2} + 3f - 2\int_0^x f(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta$$

evenals vroeger.

P. ZEEMAN. „



Verslagen der Af

$$+\frac{1}{a_1^{\,3}}\begin{vmatrix} a_1 & 0 & 1 \\ a_2 & a_1 & 0 \\ a_3-a_1 & a_2 & 0 \end{vmatrix}(c_2 I_2 + c_3 I_3 + \ldots)$$

$$+\ldots\ldots\ldots$$

Hierin is weer

$$c_2 I_2 + c_3 I_3 + \ldots = f$$

$$c_2 I_1 + c_3 I_2 + \ldots = 2\frac{df}{dx} + \int_0^x f(\beta)\frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta$$

Differentieert men dit opnieuw dan komt

$$c_2 I_0 + c_3 I_1 + \ldots = 4\frac{d^2 f}{dx^2} + 2f - 2\int_0^x f(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta$$

dus, wanneer men de coefficienten nu door de letters B voorstelt

$$2\varphi(x) = B_0\left[4\frac{d^2 f}{d^2 x} + 2f - 2\int_0^x f(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta\right]$$

$$+ B_1\left[2\frac{df}{dx} + \int_0^x f(\beta)\frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta\right]$$

$$+ B_2 f$$

$$+ B_3\int_0^x f(\beta)\frac{I_1(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta$$

$$+\ldots\ldots\ldots\ldots$$

of

$$2\varphi(x) = 4B_0\frac{d^2 f}{dx^2} + 2B_1\frac{df}{dx} + (2B_0 + B_2)f - 2B_0\int_0^x f(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta +$$

$$+\int_0^x \frac{f(\beta)}{x-\beta}\left[(B_1+B_3)I_1(x-\beta) + 2B_4 I_2 + 3B_5 I_3 + \ldots\right]d\beta\,.$$

Stelt men nu weer

$$a_1 = 0 \qquad a_2 = a_3 = \ldots = 0$$

dan vindt men

$$B_0 = 1 \qquad B_1 = 0 \qquad B_2 = 1 \qquad B_3 = B_4 = \ldots + 0$$

dus

$$2\varphi(x) = 4\frac{d^2 f}{dx^2} + 3f - 2\int_0^x f(\beta)\frac{I_2(x-\beta)}{x-\beta}\,d\beta$$

evenals vroeger.

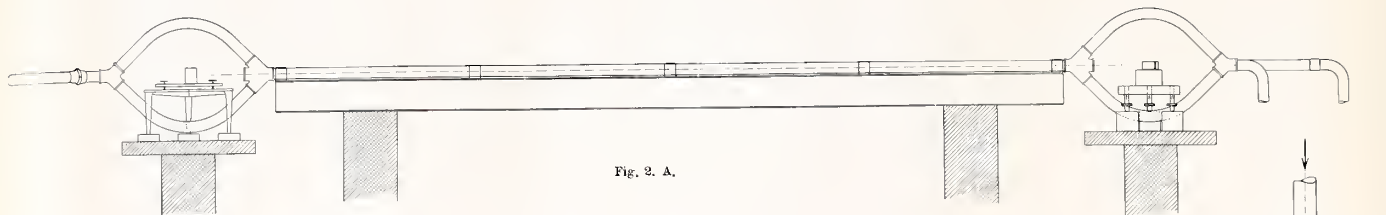


Fig. 2. A.

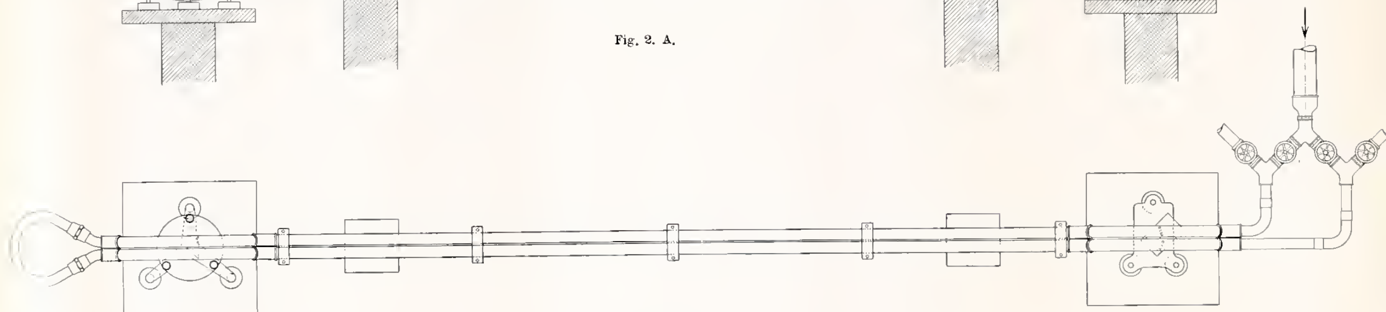


Fig. 2 B.

Een eenvoudig voorbeeld van het algemeene geval (16) is

$$K(x) = \cos x = I_0 - 2I_2 + 2I_4 - 2I_6 + \ldots$$

dus $a_0 = 1 \;\; a_1 = 0 \;\; a_2 = 2 \;\; a_3 = 0 \;\; a_4 = 2 \ldots$ zoodat

$A_0 = 1 \;,\; A_1 = 0 \;,\; A_2 = 3 \;,\; A_3 = 0 \;,\; A_4 = 4 \;.\; A_5 = 0 \;,\; A_6 + 4 \ldots.$

Is nu de vraag

$$x = \int_0^x \varphi(\beta) \cos (x-\beta)\, d\beta$$

op te lossen, dan is volgens (18)

$$2\varphi(x) = 2 + \tfrac{1}{2} \int_0^x \beta [4I_0(x-\beta) + {}^{\cdot}8\, I_2 + {}^{\cdot}8 I_4 + {}^{\cdot}8 I_6 + \ldots]\, d\beta$$

of daar

$$I_6 + 2I_2 + 2I_4 + 2I_6 + \ldots = 1$$

$$2\varphi(x) = 2 + 2 \int_0^x \beta d\beta$$

dat is

$$\varphi(x) = 1 + \frac{x^2}{2}.$$

Natuurkunde. — De Heer ZEEMAN biedt eene mededeeling aan: *De meesleepingscoefficient van* FRESNEL *voor verschillende kleuren.* (1[ste] gedeelte).

Tot de empirische grondslagen der electro-dynamica voor bewegende lichamen behoort in het gebied der optica de beroemde proef van FIZEAU over de meesleeping van het licht in stroomend water. Indien licht zich voortplant in water dat ten opzichte van een waarnemer de relatieve snelheid w bezit, dan zou bij algemeene geldigheid van de stelling over de optelling van snelheden, die de mechanica ons leert, voor den waarnemer de lichtsnelheid

$$C_a = \frac{c}{\mu} \pm w$$

zijn.

Hierin is μ de brekingsindex van het water, c de voortplantingssnelheid van het licht in het luchtledige en moet het bovenste of het onderste teeken gebruikt worden, al naar gelang het licht met of tegen den stroom zich beweegt. FIZEAU kon aantoonen dat niet het volle bedrag van de snelheid w maar een breukdeel er van zijn werking uitoefent. Dit breukdeel bleek met tamelijke benadering

voor te stellen, door den factor $1 - \frac{1}{\mu^2}$, de meesleepingscoefficient van FRESNEL, zoodat de bovenstaande formule moet worden geschreven

$$C_a = \frac{c}{\mu} \pm \varepsilon w. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{\mu^2}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Voor water is

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{\mu^2} = \frac{7}{16}.$$

Welk eene gewichtige rol de formules (1) en (2) in de theorie der aberratie, in de ontwikkeling van de electronentheorie van LORENTZ, hebben gehad, behoeft hier wel niet te worden uiteengezet, nauwelijks er aan herinnerd te worden dat men thans (1) als eene eenvoudige bevestiging van het theorema van EINSTEIN over de additie van snelheden beschouwt.

Wel wil ik er op wijzen hoe klein het effect is dat door den tweeden term in de formule (1) wordt voorgesteld. Immers de snelheid welke wij aan een waterzuil waardoor licht straalt kunnen geven is van de orde van grootte van 5 meter per seconde. Wij moeten dus een verschil van snelheid van 5 M. op $\frac{3\ 10^8}{4/3}$ M. dus van 1 op vijftig millioen vaststellen.

In een der vernuftigste proeven der natuurkunde is dat aan FIZEAU [1]) gelukt. FIZEAU liet een lichtbundel afkomstig van een lichtlijn, in het brandpunt van een objectief lens, zich in twee evenwijdige bundels verdeelen. Nadat die bundels twee evenwijdige buizen hebben doorloopen vallen ze op een tweede lens. In het brandpunt daarvan is een vlakke verzilverde spiegel geplaatst. De stralen worden na terugkaatsing naar het objectief teruggezonden, nadat ze hun rol verwisseld hebben. Iedere straal doorloopt aldus achter elkaar beide buizen. In het brandvlak van de eerste lens komen interferentiestrepen tot stand. Stroomt nu in beide buizen water in tegengestelden zin, dan kan een verschuiving van de interferentiestrepen, waarbij men in het bijzonder op den witten centralen band zal letten, worden verwacht.

---

[1]) H. FIZEAU. Sur les hypothèses relatives à l'éther lumineux et sur une expérience qui paraît démontrer que le mouvement des corps change la vitesse avec laquelle la lumière se propage dans leur intérieur. Ann. de Chim. et de Phys. (3) 57 385. 1859.

Het vernuftige van de opstelling is daarin gelegen dat de beide bundels precies denzelfden weg, in tegengestelden zin, volgen. Iedere verandering bijv. door een verschil van dichtheid of temperatuur van het stroomende medium influenceert gelijkelijk beide bundels en wordt dus van zelf gecompenseerd.

Men kan er zeker van zijn dat een verschuiving der interferentiestrepen, die men bij een omkeering van den stroom waarneemt, moet worden toegeschreven aan een snelheidsverandering der lichtbeweging in het water. De buizen die FIZEAU gebruikte hadden een lengte van ongeveer 1,5 M. en een inwendigen diameter van 5,3 mM., terwijl voor de snelheid van het water 7 M. wordt opgegeven. Met *wit licht* werd voor de verplaatsing van den centralen band in het interferentiebeeld wanneer de richting van den stroom in de buizen werd omgekeerd, uit 19 tamelijk goed overeenstemmende proeven, gevonden 0,46 van den afstand van twee strepen; de berekening geeft 0.404.

De uitkomst is ten gunste van de theorie van FRESNEL. De grootte der verschuiving is geringer dan met de volle snelheid van het water zou overeenkomen en ook numeriek, binnen de vrij wijde grenzen der waarnemingsfouten, zoo als uit een coefficient $1 - \frac{1}{\mu^2}$ zou volgen.

De proeven van FIZEAU, hoewel met eene even eenvoudige als volmaakte methode verricht, lieten wegens de bijzondere gevolgtrekkingen over relatieve beweging van aether en materie, die men er aan moest vastknoopen, eenigen twijfel bestaan aan hun juistheid en die twijfel kon slechts door nieuwe proeven worden weggenomen.

35 jaren nadat FIZEAU zijne eerste uitkomsten [1]) aan de Académie des Sciences had medegedeeld, hebben MICHELSON en MORLEY de proef herhaald. Zij stelden zich daarbij ten doel een paar bezwaren, die tegen de wijze waarop FIZEAU zijn proef had genomen, konden worden aangevoerd, weg te nemen en tevens om nauwkeurig te meten met welk breukdeel de snelheid van het water moest worden vermenigvuldigd. MICHELSON maakt van het principe van zijn interferometer gebruik, waardoor hij veel wijdere interferentiestrepen en zeer veel meer licht krijgt. Verder is de proef op principieel dezelfde wijze als bij FIZEAU ingericht, maar uitgevoerd met de groote hulpmiddelen, die de Amerikaansche geleerden bij groote wetenschappelijke vragen te hunner beschikking weten te stellen. De buizen hadden bij het onderzoek van MICHELSON en MORLEY [2]) 28 mM. inwendige diameter,

[1]) Comptes rendus **33**, 349, 1851.

[2]) A. A. MICHELSON and E. W. MORLEY, Influence of motion of the medium on the velocity of light. Am. Journ of Science (3) **31**, 377, 1886.

en in eene eerste reeks van proeven eene *totale* [1]) lengte van 3 M. in een tweede reeks van iets meer dan 6 M.

Uit drie reeksen van proeven met *wit* licht vindt Michelson door reductie voor buizen 2 × 5 M. lang en voor een snelheid van 1 M. per secunde:

Series	Δ = double displacement
1	0,1858
2	0,1838
3	0,1800

„The final weighted value of Δ for all the observations is $\Delta = 0{,}1840$. From this by substitution in the formula, we get $\varepsilon = 0{,}434$ with a possible error of $\pm$ 0,02".

De waarde van $1 - \frac{1}{\mu^2}$ is voor licht van de golflengte der *D*-lijnen 0,437. Deze overeenstemming tusschen theorie en waarneming is bijzonder bevredigend.

In 1895 werd door Lorentz [2]) eene andere formule voor ε afgeleid n.l.:

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{\mu^2} - \frac{1}{\mu} \lambda \frac{d\mu}{d\lambda} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Deze uitdrukking wordt voor de golflengte der *D*-lijnen
0.451.

De formule (3) geeft ons eene uitkomst die verder afwijkt van het resultaat der waarnemingen dan de eenvoudige formule (2).

„Sollte es gelingen, was zwar schwierig, aber nicht unmöglich scheint, experimentell zwischen den Gleichungen (3) und (2) zu entscheiden, und sollte sich dabei die erstere bewähren, so hätte man gleichsam die Doppler'sche Veränderung der Schwingungsdauer für eine künstlich erzeugte Geschwindigkeit beobachtet. Es ist ja nur unter Berücksichtigung dieser Veränderung, dass wir die Gleichung (3) abgeleitet haben". [3])

Het scheen mij van belang de proef van Fizeau nog eens te herhalen, nu de overeenstemming tusschen experiment en theorie minder schitterend was geworden, terwijl toch de genoemde proef van fundamenteele beteekenis blijft voor de optica der bewegende lichamen.

Stelt men zich op het standpunt der relativiteitstheorie dan is, zooals Laue [4]) heeft opgemerkt, zeer eenvoudig in te zien dat bij

---

[1]) D. w. z. de som der lengten van de lichtwegen in het bewegende medium, door elk der interfereerende bundels doorloopen, dus ongeveer tweemaal de lengte van een der buizen.

[2]) H. A. Lorentz Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, p. 101, 1895. Zie ook Theory of Electrons p. 290.

[3]) Lorentz. Versuch u. s. w., 102.

[4]) M. Laue. Die Mitführung des Lichtes durch bewegte Körper nach dem Relativitätsprinzip. Ann. d. Phys. **23**, 989. 1907.

verwaarloozing van termen met $\frac{w^2}{c^2}$, de formule (3) moet gelden. Toch is er in den laatsten tijd weder getwijfeld aan de juistheid van den door LORENTZ aangegeven term. Ik verwijs hier naar een opmerking van MAX B. WEINSTEIN in een onlangs uitgegeven werk [1]) en naar eene verhandeling G. JAUMANN [2]). Deze laatste natuurkundige komt tot eene uitdrukking voor den meesleepingscoefficient, die voor water numeriek niet veel, maar voor andere vloeistoffen zeer belangrijk van den meesleepingscoefficient van FRESNEL afwijkt.

De inrichting van de proef was principieel dezelfde als bij MICHELSON, alleen in details verschillend. De invallende bundel *s l a* ontmoet een halfverzilverde plaat in *a*. Hier wordt de bundel in een teruggekaatsten en een doorgelaten ontbonden. De teruggekaatste volgt den weg *a b c d e a f*, de doorgelaten den weg *a e d c b a f*. De twee bundels die in *f* aankomen hebben identieke, niet

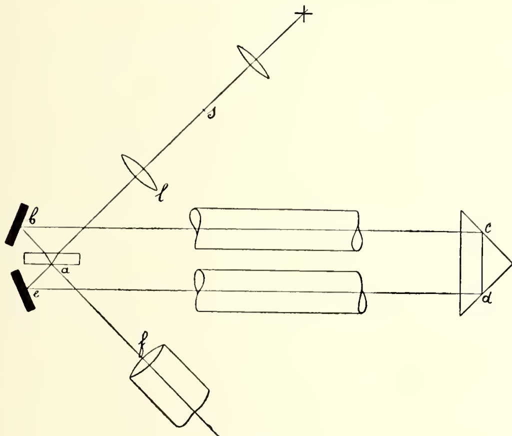


Fig. 1.

slechts equivalente wegen afgelegd, althans is dat het geval voor de bundels die bij wit licht den centralen band vormen.

Daar het doel was de vergelijking (3) op de proef te stellen, was het noodig om monochromatische lichtsoorten te gebruiken. Verder

---

[1]) MAX B. WEINSTEIN. Die Physik der bewegten Materie und die Relativitätstheorie. Leipzig. 1913, zie de noot op 227 van dit werk.

[2]) G. JAUMANN. Elektromagnetische Theorie. Sitzungsber. d. Kaiserl. Ak. der Wiss. Wien. mathem. naturw. Kl. **117**, 379. 1908, in het bijzonder p. 459.

scheen het mij een groot voordeel om gedurende een geruimen tijd den waterstroom constant te kunnen houden.

Dit was zelfs voor het violette licht volstrekt noodzakelijk, daar visueele waarnemingen voor de gebezigde violette kwiklijn (4358) onmogelijk zijn. MICHELSON kreeg een waterstroom door een bak te vullen en die door het buizensysteem te laten leegloopen. „The flow lasted about three minutes, which gave time for a number of observations with the flow in alternating directions". Het Gemeentebestuur van Amsterdam heeft voor mijne proeven een buis van 7.5 c.m., aangesloten op de waterleiding, laten aanleggen. Het photographeeren der interferentiestrepen in het violet, waarvoor 5 à 7 minuten bij één richting van den stroom noodig zijn kon nu zonder bezwaar geschieden. De druk van de waterleiding was gedurende de proeven zeer constant, de snelheid in de as van de buizen welke 40 m.m. middellijn hebben en gezamenlijk 6 M. lang zijn bedroeg maximaal ongeveer 5,5 M.

Voordat ik nadere bijzonderheden omtrent de proeven geef, wil ik meedeelen *dat er eene dispersie van den meesleepingscoëfficient bestaat* en *dat de vergelijking* (3) *en daarmede dus de juistheid van den derden term van* LORENTZ *voor water volledig bevestigd is geworden.*

Ik wil niet nalaten hier mijn dank te betuigen aan den Heer W. DE GROOT phil. nat. cand. en assistent aan het natuurkundig laboratorium voor zijne hulp bij het uitvoeren der proeven met den definitieven toestel.

De moeilijkheden die zich bij deze proeven voordeden werden eerst overwonnen, nadat twee eerst geconstrueerde toestellen onvoldoende waren gebleken. Veel bezwaren veroorzaakte het niet-constant blijven van de interferentiestrepen indien de druk van het water of de stroomingsrichting werd veranderd. De afstand der interferentiestrepen veranderde niet alleen, maar de strepen namen een geheel anderen stand in, zoodra de bewegingsrichting van het water werd omgekeerd. Al deze onvolkomenheden werden geheel weggenomen nadat een opstelling met wijde buizen en met een inrichting voor de vatting der eindplaten zooals die in Fig. 3 is aangegeven, was gemaakt.

Grooten dank ben ik verschuldigd aan den Heer J. VAN DER ZWAAL, instrumentmaker aan het natuurkundig laboratorium, die de constructie der toestellen naar mijne aanwijzing heeft verricht en verzorgd.

Op de uitslaande plaat zijn in Fig. 2A, een zijaanzicht, in Fig. 2B eene horizontale projectie van de geheele inrichting op ongeveer $^1/_{15}$ van de ware grootte afgebeeld.

Links is het rechthoekig prisma, rechts bevindt zich de interferro-

meter. De opstelling van het prisma is gedeeltelijk schematisch en in werkelijkheid steviger dan de teekening zou doen vermoeden. Prisma en interferometer rusten op zuilen die op den grooten peiler van het laboratorium rusten. Geheel onafhankelijk daarvan rusten op een **I** balk de buizen, waardoor het water stroomt; deze balk wordt weer gedragen door zuilen die met gips zijn vastgemaakt aan zware hardsteenen platen die op den vloer van het laboratorium rusten. Er kunnen dus geen trillingen van de buizen doordringen tot de interferometeropstelling. Rechts vindt men in horizontale projectie de 4 kranen die het mogelijk maken om in twee tegengestelde richtingen het water door de buizen te zenden. Op de Plaat zijn niet aangegeven de vier sluitstukken aan de einden der buizen. Deze sluitstukken die de planparallelle glasplaten bevatten zijn in Fig. 3 op

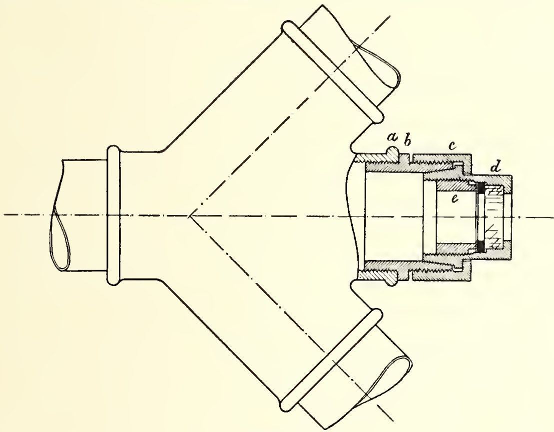


Fig. 3.

ongeveer de halve natuurlijke grootte voorgesteld. De vier platen zijn gemaakt door Hilger, zij zijn cirkelvormig van 24 m.m. diameter en 10 m.m. dik; bij een andere reeks proeven werden platen van 7 m.m. dikte gebruikt. De nauwkeurigheid van het parallellisme der platen is voortreffelijk, zooals te begrijpen is, daar zij uit echelonplaten zijn gesneden. Het idee dat aan de constructie der platendragers ten grondslag is gelegd is dit: alleen dan kan men zeker zijn, dat de stand der platen gedurende de proeven niet verandert, indien hij *volkomen bepaald* is. Dit wordt bereikt door de glasplaten te laten rusten op de afgeslepon binnenvlakken van het uit messing vervaardigde stuk *d*. Dit stuk *d* is kegelvormig ingeslepen in een

stuk *b*, dat in de buis *a* is geschroefd. Door een contramoer *c* wordt *d* tegen *b* gedrukt en vastgehouden. De glazen eindplaat wordt aan den binnenkant door een moer *e* vastgedrukt. Er is geen bezwaar tegen dat aan den *binnenkant* tusschen *e* en *d* een ring van hard caoutchouc en een metalen ring zijn aangebracht.

(*Wordt vervolgd*).

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen biedt een mededeeling aan van den Heer H. R. Kruyt : *Stroomingspotentialen van Electrolytoplossingen.*

(Mede aangeboden door den Heer v. Romburgh).

1. Tot goed begrip van de wisselwerking tusschen electrolyten en kolloiden is de kennis der kapillair-electrische verschijnselen onmisbaar.[1]) Onderzoekingen omtrent den invloed der electrolytconcentratie op deze verschijnselen zijn dan ook in de laatste jaren verricht ; Perrin[2]) en Elissafoff[3]) bestudeerden de electro-endosmose van electrolytoplossingen, Burton[4]) bepaalde den invloed van electrolyten in verschillende concentraties op de kataphorese, terwijl reeds langer een groot materiaal over den kapillair-electrometer en de druppelectrode bestaat[5]). De nieuwere onderzoekingen hielden zich dus voornamelijk bezig met de meting der bewegingsverschijnselen tengevolge van een aangebrachte electrische spanning ; het omgekeerde verschijnsel evenwel, het optreden eener electrische spanning tengevolge van een bewegende electrolytoplossing, is nog maar weinig bestudeerd[6]). De oudere onderzoekingen omtrent deze stroomingspotentialen (minder juist gewoonlijk „Strömungsströme” genoemd) bepalen zich tot zuiver water. Chwolson[7]) geeft wel is waar op, dat electrolytoplossingen geen stroomingspotentialen kunnen verwekken, maar uit de daarbij geciteerde verhandelingen van Gouré de Villemontée[8]) blijkt, dat deze slechts onderzocht oplossingen

[1]) Uitvoerig over dit probleem zie H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909. In zeer beknopten vorm H. R. Kruyt, Aanteekeningen Prov. Utr. Gen. 3 Juni 1913 blz. 9 en Chem. Weekbl. **10**, 524 (1913).

[2]) Journal de Chimie physique **2**, 601 (1904).

[3]). Z. f. physik. Chem. **79**, 385 (1912).

[4]). Phil. Mag. [6] **11**, 425; **12**, 472 (1906) en **17**, 583 (1909).

[5]) Uitvoerige literatuuropgave bij Chwolson, Lehrbuch der Physik IV 1.

[6]). De belangrijkste onderzoekingen uit den laatsten tijd zijn : Cameron en Oettinger, Phil. Mag. [6] **18**, 586 (1909) ; Grumbach, Ann. de chim. et de phys. [8] **24**, 433 (1911) en Riéty, ibidem [8] **30**, 1 (1913).

[7]) l. c. noot 5.

[8]) Journ. de phys. [3] **6**, 59 (1897).

van $CuSO_4$, $ZnSO_4$ en $NiSO_4$ in de concentratie 10 gr. p. L. Daar stroomingspotentiaal en electro-endosmotische beweging om zoo te zeggen elkanders spiegelbeeld zijn [1]), kan men veeleer verwachten, dat de electrolytconcentratie zich ten aanzien van die beide verschijnselen op gelijksoortige wijze zal doen gelden. En waar nu ELISSAFOFF (l. c.) gevonden heeft, dat reeds uiterst geringe electrolytconcentraties het electro-endosmotische transport sterk verminderen resp. opheffen, kan men uit het negatieve resultaat van GOURÉ DE VILLEMONTÉE slechts opmaken, dat bij de door hem gebruikte, geconcentreerde oplossingen de potentiaal alreeds tot nagenoeg nul is verlaagd. Ook RIÉTY's [2]) onderzoek heeft deze conclusie bevestigd.

GRUMBACH [3]), die den invloed van niet-electrolyten op de stroomingspotentiaal onderzocht, heeft als vergelijkingsvloeistof niet zuiver water, maar een KCl-oplossing gebruikt van de concentratie 1 millimol (1 mMol) per liter, en daarmede dan ook wel degelijk resultaten verkregen. Van de experimenteele ervaring, die in GRUMBACH's

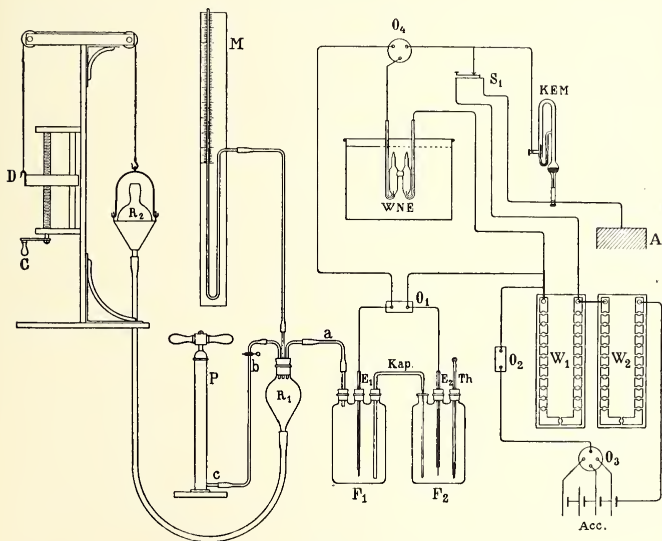


Fig. 1.

1) Vgl. SAXÉN, Wied. Ann. **47**, 16 (1892).
2) l. c.
3) l. c.

verhandeling is medegedeeld, heb ik bij het hier beschreven onderzoek in vele opzichten gebruikt gemaakt.

2. *Apparatuur*. In Fig. 1 is de gebruikte apparatuur schematisch weergegeven. De vloeistof, die bij de proef dienst doet, stroomt van flesch F_1 naar de flesch F_2 door een tweemaal omgebogen glazen buis *Kap.*, die gedeeltelijk tot een kapillair is uitgetrokken. In de driehalzige WOULFFsche flesch F_1, die door middel van caoutchoucstoppen met koperdraad-ligaturen is afgesloten, komt voorts 1. een buis a uit, waar lucht door geperst kan worden en 2. een electrode E_1. In de andere flesch F_2 bevindt zich een electrode E_2 en een thermometer TH. De electroden zijn Ag-AgCl electroden. Een zilverdraad is door middel van CAILLETETlak in een glascapillair bevestigd. Het uitstekende einde is volgens de voorschriften van JAHN [1]) electrolytisch met AgCl bedekt.

Een constante druk boven de vloeistof in flesch F_1 wordt aldus bewerkt: door middel van een rijwielvoetpomp wordt kwik van het reservoir R_1 naar R_2 gedrukt; de daardoor ontstane druk wordt op den open kwik-manometer M afgelezen. Aangezien de druk door verplaatsing der vloeistof van flesch F_1 naar F_2 gedurende de proef een weinig zou dalen, wordt door middel van de inrichting CD, door draaiing aan de kruk C, de druk constant gehouden.

Het meten der potentiaal-verschillen tusschen de electroden E_1 en E_2 geschiedde volgens de compensatiemethode POGGENDORFF-DU BOIS REYMOND. Als nulpuntsinstrument kon een galvanometer niet gebruikt worden, daar de sterkte van den stroom, die door het instrument vloeit, uiterst gering is tengevolge van den enormen weerstand in de batterij F_1F_2. Daarom werd een kapillairelektrometer (KEM in fig. 1) gebruikt, die aan de objecttafel van een gewoon microscoop bevestigd was; de as van het microscoop was natuurlijk horizontaal gesteld. Afgelezen werd onder gebruikmaking van een oculair-micrometer, objectief 4*c* (REICHERT) en HUYGENS oculair 1.

Ter verklaring der figuur diene overigens het volgende. S_1 is een sleutel ter verbreking der kortsluiting van den kapillairelectrometer; A geeft aan, dat deze met de aarde is verbonden. Als werkelement worden één of meer accumulatoren (*Acc*) gebruikt, waarvan de spanning bepaald werd door vergelijking met een WESTON-normaalelement, dat in een thermostaat van 25° stond (WNE). Met O zijn de verschillende stroomonderbrekers aangegeven: O_1 dient om de elektroden E_1 en E_2 in kortsluiting te brengen, wat steeds geschiedde gedurende den tijd, dat geen waarnemingen werden gedaan.

[1]) Zeitschrift f. physik. Chem. **33**, speciaal pag. 556 (1900).

Door O_2 wordt de stroom van het werkelement ingeschakeld; O_3 dient om naar keuze eén, twee of vier accumulatoren als compensatie-batterij in te voeren. O_4 maakt mogelijk om òf het normaalelement òf de batterij F_1F_2 in de schakeling op te nemen.

Ten einde de Ag-AgCl-electroden tegen het licht te beschermen zijn de flesschen van buiten met een roode gelatinehuid overtrokken, verkregen door ze onder te dompelen in een juist gelatineerende gelatineoplossing, waaraan wat eosine was toegevoegd. Bovendien werden ze steeds tegen direct daglicht beschut.

3. *Methode en voorproeven.* De metingen geschiedden enkele minuten nadat de druk bewerkstelligd was. Er werden steeds een aantal metingen bij verschillende drukken gedaan. Wanneer tusschen twee metingen de vloeistof weer teruggedrongen moest worden van flesch F_2 naar flesch F_1 (waartoe bij a het verband met de persinrichting verbroken en een oliezuigpomp aangesloten kon worden) werden geen metingen bij zuigdruk verricht.

Uit GRUMBACH's proeven ziet men, dat de stroomingspotentialen gedurende de eerste dagen na de samenstelling eener batterij F_1F_2

TABEL I.

P cm kwik	E millivolts	$\frac{E}{P}$	P cm kwik	E millivolts	$\frac{E}{P}$
11 Mrt	t = 14°		62.2	253	4.1
61.2	271	4.4	51.2	218	4.3
86.4	367	4.2		gem :	**4.1**
54.8	236	4.3	14 Mrt	t = 16°	
70.8	315	4.4	82.2	310	3.8
	gem :	**4.3**	85.2	323	3.8
12 Mrt	t = 13°		72.2	280	3.9
48.2	201	4.2	60.8	236	3.9
57.2	240	4.2		gem :	**3.9**
68.1	280	4.1	16 Mrt	t = 14°	
	gem :	**4.2**	86.2	341	4.0
13 Mrt	t = 14°		70.2	284	4.0
85.2	350	4.1	58.8	240	4.1
73.2	302	4.1		gem :	**4.0**

een weinig van waarde veranderen. Ik herhaalde een zijner waarnemingen, mede om de gelijkwaardigheid mijner apparatuur met de zijne vast te stellen.

Tabel I bevat de uitkomsten van een reeks metingen, verricht aan een oplossing van de concentratie 1 mMol *KCl* per Liter. De batterij was den 11^{en} Maart gevuld. P geeft den druk, E de stroomingspotentialen. (zie p. 255).

Men ziet hieruit, dat het apparaat uitstekend functionneerde. De potentiaal per cm. kwikdruk heeft elken dag een constante waarde en verandert de eerste twee dagen. Den vierden dag is alreeds de eindwaarde bereikt.

4. *Metingen.* In deze verhandeling wordt een serie metingen medegedeeld, die ten doel had den invloed vast te stellen van eenige oplossingen, die onderling verschilden in de valentie van het kation. Als zoodanig werden gekozen de chloriden van $K^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ en $Al^{\cdot\cdot\cdot}$

Als oplosmiddel werd steeds z.g. „geleidbaarheidswater" gebruikt. De zeer verdunde oplossingen werden gemaakt door verdunning eener standaardoplossing. Alle gebruikte maatinstrumenten waren speciaal voor dit onderzoek nauwkeurig ge- of herijkt.

Ten einde den toch al vrij langen duur van deze seriemetingen te bekorten werden alle metingen verricht 20 uren na de vulling der cel. Wel is waar is dan de constante eindwaarde niet bereikt, maar het verschil daarmede is betrekkelijk gering en de gemaakte fout treedt in alle metingen gelijkmatig op. Bovendien is de hieruit voortvloeiende onnauwkeurigheid zonder invloed op de strekking der straks op te maken conclusies, op zichzelf reeds afdoende reden om tot dezen maatregel van enorme tijdsbesparing over te gaan. Bovendien werd met meerdere stellen van flesschen gewerkt, echter zóó, dat b.v. alle *KCl*-oplossingen in eenzelfde stel gemeten werden. Ten overvloede werden de stellen onderling vergeleken, waarbij de oplossing van 100 $\mu Mol.$ (micromol $= \frac{1}{1000}$ millimol) *KCl* p. L. als vergelijkingsvloeistof diende. Met beide toestellen werd volkomen dezelfde waarde voor de potentiaal per drukeenheid gevonden.

In de hieronder volgende tabellen zijn de concentraties in de eerste kolom aangegeven in μMolen p. L.; in de 2e kolom vindt men de stroomingspotentiaal E in millivolts per eenheid van druk (cm. kwik), waaronder de vloeistof werd overgeperst. Deze waarde is steeds het gemiddelde uit twee of meer metingen, welker verschillen van de orde van die in Tabel I waren (veelal geringer dan die).

TABEL II

KCl	
Conc. in μMol p. L.	$\frac{E}{P}$
0	ca 350
50	102
100	57
250	23
500	12
1000	4

TABEL III

$BaCl_2$	
Conc. in μMol p. L.	$\frac{E}{P}$
10	139
25	79
50	44
100	25
200	9
1000	1
40000	geen poolwissel

TABEL IV

$AlCl_3$	
Conc. in μMol p. L	$\frac{E}{P}$
0	ca 350
0.5	52
1	+ 42
2	+ 122
3	+ 129
4	+ 100
10	+ 52
100	+ 6
500	+ 1.4

Wanneer in de tabellen geen teeken is aangegeven bij de potentiaalwaarde, dan is de toestand (evenals bij zuiver water) zoo, dat

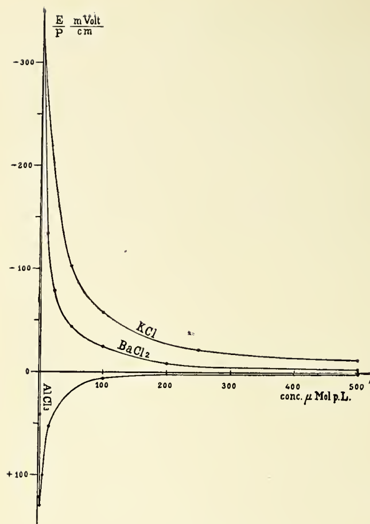


Fig. 2.

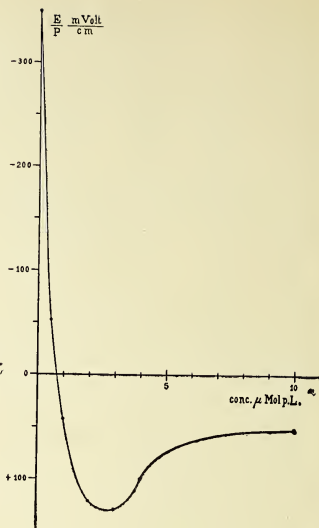


Fig. 3.

de electrode E_1 in fig. 1 negatief is. Bij de $AlCl_3$ oplossingen had poolwissel plaats, daarom zijn de volgende potentialen met + aangegeven.

De resultaten der tabellen II tot IV zijn in fig. 2 graphisch weergegeven, Fig. 3 geeft bovendien de curve voor $AlCl_3$ op grooter schaal.

5. Allereerst valt natuurlijk op bij de beschouwing dezer uitkomsten de groote invloed der valentie van het kation; naarmate deze hooger is, wordt de kapillair bij gelijke concentratie sterker ontladen. Dit was ook door Elissafoff bij de electroëndosmose geconstateerd en is bij Riéty uit zijn proeven met een en tweewaardige ionen te zien. Poolwissel heeft laatstgenoemde slechts eens geconstateerd, nl. bij kopernitraat en dat slechts bij hooge concentratie[1]). Bij $AlCl_3$ blijkt ca. 0.8 μ Mol of *ca.* 0.1 *m.g. per Liter voldoende* om de stroomingspotentiaal van ca. 350 mV. tot 0 te verlagen. Merkwaardigerwijze treedt deze omlading bij $BaCl_2$ (zie Tabel III) niet op, evenmin als bij $ZnSO_4$ of $CuSO_4$ (Riéty) of bij stoffen met

[1]) De juiste concentratie is niet uit zijn proeven op te maken. Zij ligt echter in elk geval boven 900 μ mol p. L.

éénwaardig kation. Nog opvallender is het feit, dat het electro-endosmotisch transport, volgens ELISSAFOFF, in een glaskapillair eerst door 100 mikromolen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ op 0 gebracht wordt en omkeer niet optreedt; terwijl dezelfde onderzoeker met een kwartskapillair de nulwaarde wel is waar bij ongeveer dezelfde concentratie bereikte, als bij het hier medegedeelde onderzoek vereischt bleek (hij vond n.l. 1.6 μMol $\frac{1}{2}$ $Al_2[SO_4]_3$), maar ook toen kon hij geen omkeer van de transportrichting waarnemen. Men krijgt daaruit den indruk, dat bij dat onderzoek secundaire invloeden op den voorgrond treden; wellicht is het krachtige elektrische veld, waarin de metingen geschieden, niet zonder invloed op de kapillair zelve. Slechts het vierwaardige $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ion was in staat omlading te bewerken.

De hier verkregen resultaten sluiten zich goed bij de algemeene theoretische gezichtspunten aan. De elektrische dubbellaag in de kapillair bestaat bij zuiver water uit $'OH$ ionen aan de zijde der glaswand en $^{\cdot}H$ ionen aan de zijde der vloeistof tengevolge van de selectieve ionenadsorptie van den glaswand, die steeds het $'OH$ ion sterker adsorbeert. Uit de electrolytoplossingen worden de kationen gretiger geadsorbeerd dan de anionen, zoodat de lading daalt. Is deze adsorptie voor KCl, $BaCl_2$ en $AlCl_3$ zoodanig, dat oplossingen van gelijke molecuulconcentratie ongeveer gelijkmatig geadsorbeerd worden, dan is het begrijpelijk, dat het driemaal aktievere $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-ion een veel geringere concentratie vereischt dan het $K^{\cdot}$-ion ter bereiking van gelijke potentiaalverlaging.

Is de kapillair eenmaal omgeladen, dan schijnt zeer spoedig de adsorptie van het Cl'ion, dat een lading draagt, die nu tegengesteld aan die der kapillair is, te overwegen. De positieve lading bereikt dan ook weldra (bij 3 μ Mol) een maximum waarde om vervolgens weer af te nemen, maar slechts langzaam, omdat het ontladende ion hier éénwaardig is.

Evenzeer zijn met de theorie in overeenstemming de resultaten van RIÉTY [1]), o. a. dat het zout van een zwaar metaal sterker ontladend werkt, dan dat van een lichter (Cu en Zn, althans in de kleine concentraties). Een kation van een zwaar metaal toch wordt sterker geadsorbeerd dan dat van een licht [2]). Ook de verhoudingen bij $CuSO_4$ en $Cu(NO_2)_3$ zijn in overeenstemming met onderzoekingen omtrent de adsorbeerbaarheid van die zouten [3]). Ook de invloed

---

[1]) l. c.

[2]) MORAWITZ, Koll. Beih. **1**, 301 (1910).

[3]) FREUNDLICH en SCHUCHT, Z. f. physik. Chem. **85**, 641 (1913).

der anionen is in RIÉTY's resultaten waarneembaar en blijkt een effect te hebben overeenkomstig het zoo juist geschrevene bij $AlCl_3$.

De vraag of ook de organische kationen zich overeenkomstig de theoretische verwachtingen gedragen, is in onderzoek. Verschillende andere oplossingen, zoo van electrolyten in water als in gemengde oplosmiddelen [1]), zullen onderzocht worden.

Utrecht, Juni 1914. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt een mededeeling aan van den Heer H. R. KRUYT: *„Elektrische lading en grenswaarde bij kolloiden.*

(Mede aangeboden door den Heer VAN ROMBURGH).

1. De tegenwoordige opvatting omtrent de betrekkelijke stabiliteit van het suspensoid-systeem en de wijze, waarop zij opgeheven kan worden, is langs den volgenden gedachtengang ontwikkeld.

HARDY [2]) en later BURTON [3]) hebben onbetwijfelbaar vastgesteld, dat deze betrekkelijke stabiliteit staat en valt met de electrische lading van het gesuspendeerde deeltje. Immers, het blijvend gesuspendeerde deeltje, dat levendige BROWNsche beweging vertoont, heeft een kataphoretische bewegelijkheid van de orde 2—4 μ per seconde en per $\frac{\text{Volt}}{\text{c.M.}}$; vermindert men door toevoeging van een electrolyt de relatieve stabiliteit, dan neemt deze snelheid ook af en dus is de elektrische lading van het deeltje klaarblijkelijk ook afgenomen. Het „isoelektrische" punt, waar die lading nul blijkt geworden, valt samen met het moment van de geringste stabiliteit. Sinds het onderzoek van WHITNEY en OBER [4]) weten wij bovendien, dat met de opheffing der stabiliteit — het uitvlokken — gepaard gaat een opnemen van het uitvlokkende ion door de deeltjes, en door FREUNDLICH's [5]) onderzoekingen kwamen wij tot de kennis, dat deze verschijnselen door de vergelijking van den adsorptie-isotherm kwantitatief beschreven worden.

Uit deze elementen is de theorie opgebouwd, dat het deeltje zijn

---

[1]) Ook hiervan zijn alreeds eenige series gemeten in verband met de onderzoekingen van KRUYT en VAN DUIN, Koll. Beih. **5**, 269 (1914).

[2]) Z. f. physik. Chem **33**, 385 (1900).

[3]) Phil. Mag. [6] **11**, 425; **12**, 472 (1906) en **17**, 583 (1909).

[4]) Z. f. physik. Chem. **39**, 630 (1902).

[5]) Zr. f. physik. Chem. **73**, 385 (1910) en **85**, 641 (1913).

lading dankt aan de selectieve ionen-adsorptie in zijn grenslaag en haar inboet door de selektieve adsorptie van het tegengesteld geladen ion van den uitvlokkenden electrolyt. Daar specifieke eigenschappen van het adsorbens gemeenlijk slechts van zeer ondergeschikten invloed op de volgorde der kenmerkende grootheden bij de adsorptie zijn, moest de werking van verschillende elektrolyten op *alle* kapillair-elektrische verschijnselen dezelfde volgorde vertoonen, wat de onderzoekingen omtrent de elektroëndosmotische verschijnselen, vergeleken met die der uitvlokking van kolloiden, dan ook bevestigd hebben.

Het komt mij nu voor, dat de onderzoekingen omtrent de stroomings-potentialen van elektrolytoplossingen, speciaal die, welke in de voorafgaande verhandeling zijn medegedeeld, in staat zijn ons niet alleen een nieuw bewijs voor die gelijkheid van volgorde te leveren, maar tevens aantoonen, dat de invloed, dien electrolyten op de lading van een glaskapillair uitoefenen, *kwantitatief* dezelfde is als die, welken zij op het kolloidale deeltje bij het uitvlokken uitoefenen.

2. Wat de volgorde der ionen-werkingen betreft, in de vorige verhandeling is er op gewezen, dat de ionen sterker ontladen naarmate hun valentie hooger is, en dat de zware metalen van meer invloed zijn dan de lichte van gelijke waardigheid. Het is bekend, dat de grenswaarden voor de uitvlokking van suspensoiden juist dezelfde eigenaardigheden vertoonen.

3. Om een kwantitatieve vergelijking te maken zij allereerst opgemerkt, dat de grenswaarden voor KCl en $BaCl_2$ bij hetzelfde sol gewoonlijk in de verhouding staan van ca. 60 : 1. In aanraking met elk dezer oplossingen wordt dus de lading van het deeltje gelijkelijk verminderd. Men kan dus verwachten, dat ook de lading van een glaskapillair door een oplossing van KCl even sterk verlaagd wordt als door een zestigmaal zwakkere $BaCl_2$ oplossing. Wanneer wij dus uit de tabellen der voorafgaande verhandeling de lading uitrekenen bij concentraties van KCl en $BaCl_2$ in de gemelde verhouding, dan zullen die gelijk moeten zijn, wanneer de zooeven gereleveerde gedachtengang omtrent de grenswaarde juist is.

De berekening der lading is mogelijk volgens de theorie door Helmholtz [1]) ontwikkeld. De stroomingspotentiaal E is gevolg van de electrische dubbellaag, die zich aan den wand der kapillair gevormd heeft, en hangt als volgt met het electrische moment M samen:

[1]) Wied. Am. 7, 337 (1879).

$$E = M \frac{\omega}{\eta} P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin ω de specifieke weerstand en η de konstante der inwendige wrijving aangeven, terwijl P den aangebrachten druk aangeeft. Wij kunnen evengoed het electrisch moment van de dubbellaag als vergelijkingsgrootheid nemen als de lading ε per eenheid van doorsnede, aangezien zij daarmede recht evenredig is. Verg. (1) schrijven wij:

$$M = \frac{E}{P} \frac{\eta}{\omega}.$$

Geven wij nu de grootheden, die betrekking hebben op een $BaCl_2$-oplossing, aan met den index b, die, welke voor de zestigmaal zoo geconcentreerde oplossing van KCl gelden, met den index k, dan moet op grond van bovenstaande beschouwingen dus

$$\left(\frac{E}{P}\right)_b \frac{\eta_b}{\omega_b} = \left(\frac{E}{P}\right)_k \frac{\eta_k}{\omega_k}.$$

Daar wij alleen het oog hebben op zeer verdunde oplossingen, kunnen wij $\eta_b = \eta_k$ (nl. $= \eta_{H_2O}$) stellen. Hieruit volgt dus

$$\frac{\left(\frac{E}{P}\right)_b}{\left(\frac{E}{P}\right)_k} = \frac{\omega_k}{\omega_b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

of in woorden: *de verhouding der stroomingspotentialen van twee electrolyt-oplossingen, welker concentraties zich verhouden als bij grenswaarden van kolloiden, zijn omgekeerd evenredig met de specifieke weerstanden dier oplossingen.*

De aandacht dient er intusschen op gevestigd, dat onder grenswaarden in dit verband niet mag worden verstaan de concentratie γ der toegevoegde electrolyt. Aan deze toch wordt een gedeelte door adsorptie onttrokken en zoodoende behoort bij den zich instellenden eindtoestand een lagere concentratie, die wij χ zullen noemen. Bij de proeven omtrent de stroomingspotentialen mogen wij de totaalconcentraties waarschijnlijk wel met de evenwichtsconcentraties identificeeren, daar het adsorbeerende oppervlak (de glaswanden) zoo gering is; alleen bij de uiterst zwakke $AlCl_3$-oplossingen kan daaromtrent twijfel rijzen. Maar bij de kolloid-systemen mag dat onderscheid niet verwaarloosd worden. Deze χ-waarden zelve zijn slechts bepaald bij het As_2S_3 [1]) en HgS_2 [2]) sol, en voor andere electrolyten dan

[1]) FREUNDLICH, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 385 (1910).
[2]) FREUNDLICH en SCHUCHT, ibidem **85**, 641 (1913).

hier onderzocht. De verhoudingen zijn:

bij As_2S_3 $\chi_{NH_4Cl} : \chi_{UO_2(NO_3)_2} = 82$

bij Hg_2S $\chi_{NH_4Cl} : \chi_{BaBr_2} = 29$.

De gekozen verhouding 60 : 1 is dus een ruwe aproximatie, maar vergelijking met γ-waarden van andere solen (*Pt*, *Au* e.a.) maken haar toch wel als juist gemiddelde waarschijnlijk.

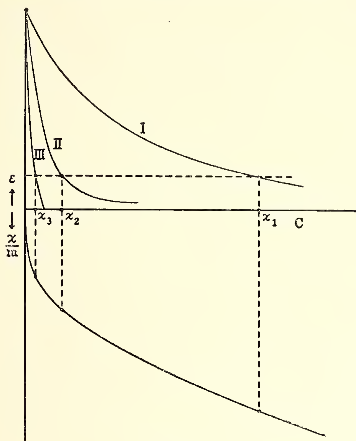


Fig. 1.

De verhoudingen tusschen lading, adsorptie en grenswaarde zijn in bovenstaande figuur schetsmatig toegelicht. In de bovenhelft der figuur is de lading ε der kapillair geteekend in afhankelijkheid van de concentratie der haar doorstroomende vloeistof, zoodat I, II en III resp. voor één-, twee- en driewaardige kationen gelden. In de onderhelft is met dezelfde concentratie-as de bijbehoorende adsorptie van de electrolyt als naar onderen gerichte ordinaat aangegeven. Als χ_1, χ_2 en χ_3 nu de verhouding der grenswaarden voor één-, twee- resp. driewaardig kation aangeven, dan moeten de bijbehoorende, naar onderen gerichte ordinaten de verhouding $1 : 1\frac{1}{2} : 3$ en de naar boven gerichte *gelijke* waarden opleveren.

4. Voor de toetsing dezer betrekking scheen geschikt:

(*a*) 10 μMol $BaCl_2$ — 600 μMol KCl.

b) 25 μMol $BaCl_2$ — 1500 μMol KCl.

Het ging niet aan de spec. geleidingsvermogens eenvoudig evenredig aan de concentratie te stellen, daar bij de zoo verdunde $BaCl_2$ oplossingen het geleidingsvermogen van het water niet verwaarloosd mocht worden. Ik heb dan ook de verhouding der spec. weerstanden rechtstreeks gemeten door in de brug van WHEATSTONE een vat van willekeurige maar onveranderlijke capaciteit met de gebruikte vloeistoffen te vullen.

De verhouding van deze weerstanden bleek bij het paar (*a*)

$$\frac{\omega_b}{\omega_k} = \frac{4630}{247} = 19$$

en bij het paar (*b*)

$$\frac{\omega_b}{\omega_k} = \frac{2770}{99.9} = 28$$

De waarden van $\frac{E}{P}$ zijn aan het in de voorafgaande verhandeling medegedeelde onderzoek ontleend.

Men verkrijgt voor (*a*) als verhouding der potentialen $\frac{139}{10}$ of **14**; als verhouding der weerstanden: **19**.

Van de combinatie (*b*) verkrijgt men voor de potentialen $\frac{79}{3}$ of **26**; voor de weerstanden **28**.

Deze overeenstemming pleit ongetwijfeld zeer voor de bovenbesproken theorie. Bij concentratieverhoudingen iets grooter dan 60 zou de overeenstemming nog beter zijn.

5. Het materiaal van RIÉTY [1]) is slechts éénmaal bruikbaar voor de toetsing der betrekking (2).

Voor zoover zijn metingen verricht zijn aan oplossingen van andere zouten dan chloriden, waren zijn meetelectroden niet omkeerbare en zijn zijn resultaten dus niet bruikbaar voor kwantitatieve toetsing. Ik heb slechts één combinatie van chloriden kunnen vinden, waar concentraties gemeten zijn, die met grenswaarden vergelijkbaar zijn: het zijn KCl en HCl. Voor het As_2S_3-sol zijn deze grenswaarden op resp. 50 en 31 mMol. p. L. bepaald [2]).

RIÉTY nu heeft uit zijn proeven de potentiaal aan den kapillairwand in zekere eenheden berekend voor 0.01 n. KCl op **3.1**. Wij kunnen

[1]) Ann. de chim. et de phys. [8], **30**, 1 (1913).

[2]) FREUNDLICH, Kapillarchemie (Leipzig 1909) Tabel 81. Wel is waar zijn dat γ- en geen χ-waarden, maar bij deze eenwaardige ionen kan dat geen invloed van beteekenis hebben.

dit getal weer voor vergelijking gebruiken daar het in rechte evenredigheid met de lading samenhangt.

Voor HCl bepaalde hij voor 0.005 n.: 3.39, voor 0.010 n. 2.8. Wij moeten voor vergelijking met 0.01 n. KCl kennen de potentiaal bij de concentratie $\frac{31}{50} \times 0.01 = 0.0062$. Ik heb deze geïnterpoleerd door aan te nemen, dat de logarithmen der potentialen recht evenredig zijn aan de logarithmen der concentraties, nadat ik mij eerst ervan overtuigd had, dat deze interpolatie-formule [1]) bij langere series (in Riéty's verhandeling vermeld) goed voldeed. Men vindt dan **3.2**, wat dus weer een fraaie overeenstemming levert.

6. Kwantitatieve vergelijkingen met het driewaardige kation zijn moeilijk te maken, aangezien de χ-waarden daarvan niet bekend, resp. onzeker zijn. Uit de op pag. 262 geciteerde verhandelingen krijgt men echter den indruk, dat de χ-waarden zeer weinig van 0 afwijken, wat weer in overeenstemming is met Tabel IV der vorige verhandeling, aangezien volledige ontlading daar alreeds bij een concentratie van 0.8 μ Mol. plaats vindt.

7. Een niet minder treffend parallelisme tusschen lading en grenswaarde levert ons de gevonden gedaante der kromme voor de stroomingspotentiaal bij $AlCl_3$ oplossingen. Deze lijn toch sluit zich volkomen aan bij de z.g. *onregelmatige reeksen.*

Uit het besprokene in § 3 in verband met Tabel IV (resp. fig. 3) der vorige verhandeling volgt, dat de concentratie, waarbij de batterij poolwissel vertoont, ook die van de nullading der kapillair is, terwijl haar positieve lading tot circa 3 μ Mol. stijgt en van daar af daalt, zonder nochtans weer nul te worden. Een $AlCl_3$ oplossing zal dus eerst ontladend en daardoor uitvlokkend op een negatief sol werken; bij hoogere concentraties zal zij dat sol tot een positief sol omladen en eerst bij veel hoogere concentratie het sol weder ontladen en doen uitvlokken. Maar daarmede zijn volkomen de verschijnselen beschreven, zooals die b.v. door Buxton en Taegue [2]) geconstateerd zijn, toen zij mastix met $AlCl_3$ uitvlokten, indigo, resp. Pt met $FeCl_3$. De lage-niet-vlokkings zône, de lage-vlokkings zône, de boven-niet resp. de boven-vlokkings zône, zij kunnen, om zoo te zeggen, uit de figuren der vorige verhandeling worden afgelezen.

Men is gewoon het verschijnsel der onregelmatige reeksen toe te

---

[1]) Aan de formule is slechts de beteekenis eener interpolatieformule te hechten.

[2]) Z. f. physik. Chem. **57**, 64 (1907).

schrijven aan een speciale werking der hydrolytisch afgesplitste hydroxyden van het uitvlokkende ion. In verband met het voorafgaande rijst twijfel of aan het $Al(OH)_3$ wel een rol van overwegende beteekenis toegeschreven moet worden. Het schijnt toch niet waarschijnlijk, dat juist het $Al(OH)_3$, dat in zoo geringe concentratie aanwezig is, de kapillair omlaadt. Veel aannemelijker schijnt de volgende gedachtengang. Een sterk ontladend kation laadt de kapillair bij zóó geringe concentratie af, dat de kleine aanwezige anionenconcentratie een volkomen omlading niet beletten kan. Hiertoe is de anionenconcentratie wel in staat in het geval van $Ba^{\cdot\cdot}$ en $K^{\cdot}$, omdat de lading daar eerst de nulwaarde gaat naderen bij zooveel grootere concentraties.

Het nazônenverschijnsel zal dus optreden, zoodra de ontlading door het kation bij kleine concentraties alreeds zeer groot is en het wordt begunstigd door zwakke werking der anionen. Deze sterke ontladende werking van het kation kan voortvloeien uit zijn hooge valentie of uit zijn sterke adsorbeerbaarheid. Het feit, dat onregelmatige reeksen b. v. ook bij strychninenitraat, nieuw fuchsine, briljantgroen, auramine en zilvernitraat [1]) waargenomen werden, is met deze redeneering goed in overeenstemming. Hier toch hebben we met sterk adsorbeerbare kationen te doen en doordat ze eenwaardig zijn, is de aequivalent aanwezige anionenconcentratie nog proportioneel driemaal geringer dan bij $AlCl_3$.

Met onderzoekingen om speciaal in deze kwestie der onregelmatige reeksen tot zeker inzicht te komen is alreeds een aanvang gemaakt.

8. Tenslotte zij er op gewezen, dat de voorafgaande beschouwingen tevens een verklaring geven voor het vaak door ons geconstateerde feit, dat men met Al-zouten de grenswaarde veel nauwkeuriger kan bepalen, dan met zouten van een- of tweewaardige metalen. Twee glaasjes met As_2S_3 sol, die Al bevatten in concentraties, welke resp. $^1/_4$% boven en onder de grenswaarde liggen, vertoonen na omschudden resp. een volkomen heldere en een troebele vloeistof. Bij tweewaardige kationen moet men voor een zekere beslissing het verschil wat grooter nemen, bij een eenwaardig ion zeer veel grooter. Het spreekt van zelf, dat de oorzaak gelegen is in het feit, dat $\frac{d\varepsilon}{dc}$ (ε lading, c concentratie uitvlokkend ion) voor $Al^{\cdot\cdot\cdot} >$ voor $Ba^{\cdot\cdot}$ en deze weer $>$ voor $K^{\cdot}$ is.

Utrecht, Juni 1914. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

[1]) FREUNDLICH l. c.

Physiologie. — De Heer EYKMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer L. K. WOLFF: „*Over de vorming van antistoffen na inspuiting van gesensibiliseerde antigenen* (Tweede mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer SPRONCK).

I. Als vervolg op mijne in de vorige mededeeling gedane proefreeksen, heb ik nog nagegaan het immuniseerend vermogen van een mengsel erythrocyten en specifiek serum met overmaat aan amboceptoren.

In de literatuur wordt algemeen opgegeven, dat dit vermogen zeer klein of nul is; ook ik heb in mijn twee proefreeksen geen of zeer weinig amboceptorvorming gevonden. Ik deel één der reeksen mede.

Paardenbloedlichaampjes — specifiek konijnserum $^1/_{200}$ sterk.

Bindend vermogen van 1 c.cM. 5 $^0/_0$ bloed ± 7 doses.

Mengsel van 40 c.cM. serum en 20 c.cM. „volbloed"; d. i. 20 doses amboceptor, dus groote overmaat.

Konijn 149, 73 en 76 krijgen ieder 20 c.cM. v. h. mengsel intraperitoneaal.
„ 179, 70 en 71 „ „ $6^1/_2$ „ volbloed alleen „

Titer	na 1 dg.	na 7 dgn.	na 12 dgn.
149	$^1/_{10}$ zwak	$< ^1/_{10}$	$< ^1/_{10}$
73	$^1/_{50}$	$^1/_{50}$ zwak	$^1/_{50}$ zwak
76	$^1/_{10}$	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{20}$
179	—	$^1/_{20}$	$^1/_{20}$
70	—	$^1/_{100}$	$^1/_{100}$
71	—	$^1/_{100}$	$^1/_{100}$ zwak.

Bij konijn 149 en 73 vinden we dus geen spoor van actieve immunisatie, alleen passieve; konijn 76 vertoont na 12 dgn. een kleine (actieve) verhooging van titer. Daarentegen hebben de controlekonijnen duidelijk amboceptor gevormd.

De tweede proef met runderbloedlichaampjes had een volkomen analoog verloop. Men kan bij deze proeven de bloedlichaampjes niet intraveneus inspuiten; de dieren, die intraveneus met zoo groote hoeveelheid serum + bloedlichaampjes worden ingespoten, sterven aan anaphylaxie.

II. Ik heb mij nu afgevraagd wat er met de gesensibiliseerde bloedlichaampjes gebeurt na de inspuiting bij konijn of cavia.

Daarvoor heb ik mij voorloopig bepaald tot de *subcutane* resp. *subconjunctivale* inspuiting; de intraveneuze is zeer moeilijk te volgen, de peritoneale in hoofdzaak in zijn verloop bekend; bovendien is de subcutane de eenige, die bij den mensch in aanmerking komt. Ik verwachtte, dat in overeenstemming met hetgeen in het peritoneum gebeurt: nl. een oplossing in korten tijd der gesensibiliseerde roode bloedcellen,

ook in het subcutane weefsel de bloedcellen zouden oplossen. Als plaats van inspuiting heb ik de *conjunctiva* genomen: de verschijnselen zijn daar beter dan elders te controleeren en men kan gemakkelijk stukjes voor mikroskopisch onderzoek uitknippen.

Welnu: indien men onder de conjunctiva vreemde bloedcellen spuit, zijn die gewoonlijk na één dag, zeker na twee dagen verdwenen. Daar ze geen eigen beweging hebben, moet men wel aannemen, dat ze langs de lymphbanen zijn afgevoerd; een wegvoering door phagocyten is in zoo korten tijd niet aan te nemen. Anders echter, indien men gesensibiliseerde bloedcellen inspuit. Deze blijven ter plaatse liggen; ze lossen niet in noemenswaardige hoeveelheid op en indien men na langeren of korteren tijd de plaats mikroskopiseert (na uitsnijden, fixeeren, inbedden en kleuren), dan vindt men een belangrijke verzameling leucocyten tusschen de bloedcellen.

Eerst na 6—8 dagen zijn meestal de bloedcellen verdwenen, soms echter kan men ze nog na 10—12 dagen aantoonen.

In de eerste dagen vindt men in hoofdzaak polynucleaire kleine leucocyten, later meer groote mononucleaire.

De vraag is nu hoe we dit gedrag kunnen verklaren. Daarbij moeten we drie dingen onderzoeken.

1e. Hoe komt het, dat de subconjunctivaal ingespoten gesensibiliseerde bloedcellen niet oplossen, terwijl de intraperitoneaal ingespotene dit wel doen.

2e Waarom blijven de gesensibiliseerde bloedcellen liggen, terwijl de normale worden weggevoerd.

3e Wat geschiedt er ten slotte met de gesensibiliseerde cellen; wat doen de leucocyten.

Beantwoorden we nu eerst vraag 1.

Daarbij komt onmiddellijk ter sprake of in de subcutane lymphe complement aanwezig is.

De beste onderzoekingen hierover voor zoover ik weet, zijn van H. Schneider[1]), die vond dat inderdaad de weefsellymphe, die men verkrijgt door een stukje watten onder de huid te brengen en later uit te persen, zeer weinig complement bevat. Men vindt altijd iets meer complement dan in werkelijkheid het geval zou zijn indien we werkelijk zuivere weefsellymphe hadden; een geringe bijmenging van serum is natuurlijk moeilijk te vermijden. Het spreekt wel van zelf, dat we geen waarborg hebben op deze wijze inderdaad een vloeistof te verkrijgen, die overeenkomt met de weefsellymphe; het stukje watten werkt natuurlijk prikkelend; er komt een ontsteking.

---

[1]) Arch. f. Hygiene 70 pg. 40 seq.

Maar ook het inspuiten der bloedcellen werkt ontstekingverwekkend en als zoodanig staan deze twee processen dus wel gelijk.

Ik heb ook nog eenige complementtitraties gedaan van op bovengenoemde wijze verkregen onderhuidsche vochten bij cavia en konijn.

Voor de oplossing (completeering) van mijn haemolytisch systeem waren noodig:

I.	Versch caviaserum	$^1/_{100}$ c.cM.	
	Onderhuidsch vocht	$^1/_{20}$ c.cM.	
II.	Versch caviaserum	$^1/_{50}$ c.cM.	
	Onderhuidsch vocht	$^6/_{50}$ c.cM.	
III.	Versch konijnenserum	$^1/_4$ c.cM.	
	Onderhuidsch vocht	0,6 c.cM.	geen haemolyse!
	Stuwingsvocht	0,6 c.cM.	spoor ,,

Wij kunnen dus de proeven van SCHNEIDER bevestigen en aannemen dat inderdaad in het onderhuidsche celweefsel weinig of geen complement aanwezig is; dat de gesensibiliseerde bloedlichaampjes dus niet oplossen, indien ze subcutaan ingespoten worden, behoeft niet te verwonderen.

We moeten nu vraag 2 beantwoorden.

Het vermoeden lag voor de hand, het liggen blijven der gesensibiliseerde bloedcellen toe te schrijven aan de agglutinatie, die steeds de sensibilisatie vergezelt. Het is mij niet gelukt een op de gewone wijze bereid immuunserum te verkrijgen, dat niet tegelijkertijd agglutineerde. Daar in het begin van mijn onderzoek mij geen methode bekend was, om amboceptor en agglutinine te scheiden, heb ik een anderen weg ingeslagen om te bewijzen, dat het blijven liggen der bloedcellen te danken was aan het geagglutineerd zijn en niet aan de sensibilisatie. Ik heb daartoe de bloedcellen op andere wijze geagglutineerd en nu gevonden, dat klinisch en histologisch de beelden dezelfde waren na inspuiting van deze bloedlichaampjes als na inspuiting van gesensibiliseerde (en tegelijk geagglutineerde) cellen. In de eerste plaats heb ik daartoe een kolloidale oplossing van SiO_2 gebruikt. Alle door mij gebruikte roode bloedcellen (konijn, cavia, paard, rund, hond) werden er door geagglutineerd, zij het ook in verschillende concentratie. Het SiO_2 alleen was zonder werking, veroorzaakte noch zwelling, noch leucocytose. Het was bereid door verzeepen van Siliciummethylesther (KAHLBAUM) met zeer verdund zoutzuur. Ook op andere wijze bereid SiO_2 had dezelfde werking. Men zou nu tegen deze proef kunnen aanvoeren, dat het SiO_2 de bloedcellen niet alleen agglutineert, maar ook sensibiliseert; immers in groote hoeveelheid met versch caviaserum samen gelukt het sommige bloedsoorten op te lossen. Ik heb daarom mijn toevlucht gezocht bij

de plantaardige agglutininen, die aanwezig zijn in boon, erwt, lins, en in de zaden van Datura Stramonium. In al deze gevallen was het resultaat hetzelfde: steeds bleven de bloedcellen liggen; de conjunctiva vertoonde ook na eenige dagen nog de bekende blauwroode verkleuring en steeds was ook histologisch het beeld hetzelfde. Vanzelf spreekt dat bij al deze proeven de steriliteit zooveel mogelijk werd in acht genomen. [1])

Om nu echter heel zeker te zijn, dat alleen gesensibiliseerde en geagglutineerde bloedlichaampjes het verschijnsel *niet* gaven, heb ik een dertigtal konijnen van mijn voorraad nagezien op haemolysine en agglutinine tegen schapen-erythrocyten en inderdaad eenige sera gevonden, die wel haemolysin, echter weinig agglutinine bevatten. Ik heb de proeven herhaald met deze sera; de resultaten waren echter niet zeer duidelijk: er was wel eens verschil maar niet groot genoeg om er een zekere conclusie uit te trekken. Dit komt omdat al de gebruikte sera betrekkelijk zwak waren (amboceptor $^1/_{50}$—$^1/_{100}$) en dus een vrij groote hoeveelheid serum (± 3 c.M.) noodig was om de cellen te sensibiliseeren. Daar nu normaal konijnenserum meestal eenig agglutinine bevat, gelukte het dus zóó niet een suspensie van schapenerythrocyten te verkrijgen, die wel gesensibiliseerd, maar weinig of niet geagglutineerd zijn. Toch kan ik één proef meedeelen, die vrij goed is uitgevallen:

Serum konijn 73 titer amboceptor $^1/_{50}$ zeer weinig agglutinine.
„ „ 147 „ „ bijna $^1/_{100}$: duidelijk „

$^1/_2$ ccM. schapenerythrocyten wordt met ± 3 ccM serum 73 gedigereerd, evenzoo $^1/_2$ ccM met ± 3 cM. serum 147. De suspensies worden gecentrifugeerd en de bloedcellen opgenomen in 1 c.cM. zoutsolutie. Erythrocyten 73 worden rechts, erythrocyten 147 links ingespoten onder de conjunctiva van konijn 172. Het serum van dit konijn bevat noch amboceptor noch agglutinine in merkbare hoeveelheid tegen schapen-erythrocyten.

Na één dag is er een duidelijk verschil. Er is zeer weinig zwelling in roodheid (+) L. daarentegen sterke zwelling in blauwroode ververkleuring (+++). Den volgenden dag is het verschil iets minder, maar toch nog duidelijk.

Het was dus wenschelijk een serum te verkrijgen, dat sterk sensibiliseerde (minstens $^1/_{1000}$) echter niet of zeer weinig agglutineerde. Daar aan een chemische scheiding niet te denken viel — de literatuur geeft eenstemmig op, dat al dergelijke pogingen tot geen resul-

[1]) Ricine heb ik niet gebruikt, omdat de giftige eigenschappen van deze stof het beeld zouden vertroebeld hebben.

taat voeren — moest getracht worden op andere wijze een dergelijk serum te verkrijgen. In de literatuur over de heterogenetische antilichamen wordt melding gemaakt, dat serum van een konijn dat op een of andere wijze geprepareerd was tot het verkrijgen van heterogenetische amboceptoren tegen schapenerythrocyten, daarbij niet meer agglutininen zou bevatten dan in normaal konijnenserum aanwezig zijn.

Mijn proeven in deze richting hebben echter nog niet tot het gewenschte resultaat geleid. Eén konijn dat met rundererythrocyten was ingespoten, had een serum met titer $^1/_{200}$ tegen runderbloedlichaampjes en een titer $^1/_{1000}$ tegen schapenbloedlichaampjes. Het bevatte echter zeer duidelijk agglutininen tegen de laatste. Eveneens twee konijnen, die met paardennierextract waren ingespoten. De titer tegen schapenbloed van beide was $^1/_{200}$. Beide bevatten duidelijk, zij het ook weinig agglutininen. De met deze serum behandelde schapenbloedlichaampjes bleven dan ook na onder de conjunctiva te zijn ingespoten, eenige dagen liggen.

Ik heb dus niet op deze wijze met zekerheid kunnen aantoonen, dat het agglutinine de oorzaak is van het onder de conjunctiva blijven liggen der geprepareerde bloedlichaampjes[1]).

III. Ik wil thans melding maken van proeven, die in aansluiting hiermee zijn genomen, maar niet direct op het in den titel genoemd onderwerp betrekking hebben. Ik heb mij n.l. afgevraagd, of hetzelfde verschil als boven ook gevonden wordt, indien niet-geprepareerde bloedcellen subconjunctivaal worden ingespoten eensdeels bij geprepareerde, anderdeels bij niet-geprepareerde dieren en of ook hier het agglutinine van belang was voor het blijven liggen der erythrocyten. En inderdaad is dit het geval gebleken.

Konijnen met amboceptorhoudend (en agglutininehoudend) serum vertoonen na een en twee dagen nog een sterke zwelling onder de conjunctiva na inspuiting der desbetreffende erythrocyten (in mijn proeven paardenbloedlichaampjes), terwijl de controledieren na één dag bijna geen — na twee dagen geen zwelling meer vertoonden. Daarmee in overeenstemming is, dat het weefselvocht (op bovengenoemde manier met watten verkregen) zoowel amboceptor als agglutinine bevat, indien deze in het serum aanwezig zijn.

Konijn 160 geimmuniseerd tegen caviaerythrocyten.

Serum	agglutinatie	$^1/_{50}$	amboceptor	$^1/_{10}$	zwak (++)
vocht	,,	$^1/_{20}$	,,	$^1/_{10}$	zwak (+).

---

[1]) Thans is mij deze proef beter gelukt. Het heterogenetisch serum, dat ik nu gebruikte, was $^1/_{2000}$ sterk. (Noot bij de correctie).

Konijn 192 geimmuniseerd tegen paardenerythrocyten.
Serum agglutinatie $^1/_{10}$ amboceptor $^1/_{20}$
vocht „ $^1/_{10}$ zwak „ $^1/_{20}$ bijna.

Konijn 147 geimmuniseerd tegen rundererythrocyten.
Serum agglutinatie $^1/_5$ amboceptor $^1/_{50}$
vocht „ $^1/_5$ „ $^1/_{20}$.

Ik heb nu verder nagegaan of het wel het agglutinine is, dat het verschil bepaalt.

Konijn 116 agglutinatie sterk amboceptor $^1/_{100}$.
Konijn 148 „ zeer zwak „ $^1/_{50}$.

Beide konijnen worden ingespoten subconjunctivaal met $^1/_2$ c.cM. gewasschen schapenerythrocyten.

Na één dag is bij 116 zeer sterke blauwroode zwelling, bij 148 bijna geen zwelling; na 2 dagen bij 116 nog sterke zwelling, bij 148 is nagenoeg al het bloed verdwenen.

Nog sterker spreken de proeven bij de konijnen, die met paardennierextract zijn ingespoten [1]). Alhoewel de titer dezer schapenbloedlichaampjes hier niet hoog was, (bij beide $^1/_{200}$) werd een groot verschil geconstateerd met het controledier (titer ook $^1/_{200}$).

Na één dag was bij de eerste bijna geen bloed meer te bespeuren, in tegenstelling met het controledier. Ik meen dat deze proeven wel van eenig belang zijn. Immers in het laatste mij bekende groote referaat over de agglutinatie, van Paltauf [2]), zegt deze schrijver op pag. 515: Ob Agglutination auch im Organismus stattfindet erscheint recht zweifelhaft.

Ik geloof tenminste voor de haemagglutinatie te hebben aangetoond dat dit verschijnsel inderdaad in het subcutane weefsel plaats vindt. Ik wil hier even invoegen dat de bovengenoemde verschijnselen thuis behooren in het domein der lokale anaphylaxie (Phenomeen van Arthus). Voorzoover ik weet zijn deze niet bestudeerd bij immunisatie met bloedcellen, wel met serum of bacterien. Tenslotte is dit echter een naamkwestie: het wezen der lokale anaphylaxie is ons nog even onbekend als dat der algemeene.

Bij de bloedcellen zien we in ieder geval, dat de eiwitafbraak een langzame is; ik wil echter geenszins ontkennen dat een deel van

[1]) Dit zijn dezelfde dieren als boven vermeld: hun serum bevatte wel agglutinine, doch veel minder dan de op de gewone wijze geïmmuniseerde dieren. Dat we hier dus geen agglutinine-werking kregen, en wel bij het mengen van het serum met de bloedcellen in vitro, kan wel verklaard worden uit het feit, dat in de weefselspleten het agglutinine zooveel minder gemakkelijk kan indringen dan wanneer men groote hoeveelheid serum in vitro direct bij de bloedcellen voegt.

[2]) Kolle und Wassermann, IIe Auflage, II, pg. 483—654,

den leucocytenvloed te danken is aan dien afbraak. Wat elders geconstateerd is: nl. een primaire necrose van het weefsel en daarna een leucocyteninfiltraat [1]) heb ik eigenlijk nooit gezien; wel kon ik een enkelen keer ook tot een toxischen invloed van de inspuiting besluiten uit een oedeem van de cornea: echter gebeurde dit zelden. Men doet verder goed de verschijnselen bij subcutane inspuiting niet direct te vergelijken met die bij intracorneale inspuiting (Wessely, von Szily); in het laatste geval is de vochtstroom zeer veel langzamer, zoodat hierdoor groote verschillen kunnen voorkomen. Het zou echter te ver voeren hierop nader in te gaan.

We moeten thans nog de derde vraag bespreken: wat geschiedt er met de gesensibiliseerde (geagglutineerde) cellen en wat doen de leucocyten in dit proces? Ik moet in de eerste plaats meedeelen, geen verschil te hebben kunnen vinden tusschen de histologische beelden bij inspuiting van gesensibiliseerde en alleen geagglutineerde bloedcellen. Dit is nu echter wel in overeenstemming met andere proeven. Immers terwijl in vitro er een groot verschil is tusschen de phagocytose van gesensibiliseerde (geopsoniseerde) en niet gesensibiliseerde cellen, — de eerste worden gephagocyteerd, de laatste niet, als men ze met passende leucocyten samenbrengt — vindt men dit verschil in vivo niet terug bij inspuiting der cellen in de vooraf, met bouillon ingespoten buikholte. Achard en Foix [2]) hebben kortgeleden getracht de oorzaken van dit verschil te vinden, echter tevergeefs. Mij is het evenmin gelukt [3]). Het behoeft echter geen verwondering te baren, als we in het subcutane weefsel eenzelfde gedrag vinden als in de geprepareerde buikholte.

Worden de erythrocyten nu gephagocyteerd? Het is mij trots doorzien van vele preparaten niet mogen gelukken in mijn histologische coupes hiervan zekerheid te krijgen; een oordeel erover is echter buitengewoon moeilijk: leucocyten liggen te midden van een groote massa roode cellen en de coupes zijn altijd wel dikker dan één roode of witte cel. Wel lijkt het me uiterst waarschijnlijk dat dit toch moet gebeuren. Immers:

1e. de roode cellen verdwijnen na 6—8 dagen.

2e. in vitro worden ze gemakkelijk gephagocyteerd.

3e. Het onderhuidsche celvocht en de leucocytenextracten bevatten

---

1) H. Fuchs und Meller, Z. f. Ophthalmologie. Bd. 87, pg. 280.

2) Achard en Foix Arch. de Médecine expérimentale et d'anatomie Pathologique, Januari 1914.

3) Prof de Vries raadde mij aan bij het mengsel (vreemde bloedcellen, versch serum (zonder opsoninen) en leucocyten) afschraapsel van buikvliesendothelien te voegen. Ook hiermee had ik echter geen succes.

geen onspecifiek haemolysin (SCHNEIDER : l. c. dit geldt zoowel voor polynucleaire cellen (mikrophagen) als mononucleaire cellen (makrophagen).

Ik heb getracht na een of twee dagen de zwelling (na de inspuiting der gesensibiliseerde (geagglutineerde) cellen) uitteknippen en dan op glaasjes uit te strijken: ook deze preparaten gaven slechte beelden, vnml. door de kleverigheid der substantie: een duidelijke phagocytose heb ik niet gezien.

Ik heb hier steeds over gesensibiliseerde cellen gesproken zonder stelling te willen nemen in de strijdvraag over de identiteit tusschen amboceptoren en opsoninen en tropinen. (NEUFELD [1]) SATSCHENSKO [2]). Dat in het onderhuidsch bindweefsel naast amboceptoren ook tropinen aanwezig kunnen zijn, wijst de volgende proef uit Een watje werd onder de buikhuid ingebracht bij een geprepareerd konijn (tegen schapenerythrocyten) en na eenige uren het vocht onderzocht: het bevorderde in vitro sterk de phagocytose van schapenerythrocyten door konijnenleucocyten.

Resumeerende kunnen we dus het volgende besluiten:

1e. Bij het gebruiken als antigeen van met amboceptor beladene roode bloedcellen verwijdere men al te overmaat serum.

2e. Gesensibiliseerde en geagglutineerde roode bloedcellen blijven, subcutaan ingespoten, lang liggen, onbehandelde *cellen* worden snel afgevoerd.

3e. Dit is waarschijnlijk het gevolg der agglutinatie, niet der sensibilisatie. Hetzelfde gebeurt met niet-specifieke agglutinatie — ook indien het de eigen cellen van het dier betreft.

4e. Bij geprepareerde dieren, die agglutinine bezitten, blijven de ingespoten cellen ook liggen, daar waar ze zijn ingespoten. Er heeft dus ook agglutinatie in vitro plaats; bij dieren, die alleen amboceptoren (opsoninen), geen agglutininen bezitten, vindt dit niet plaats.

5e. De onderhuidsche lymphe bevat zeer weinig of geen complement, wel amboceptor, agglutinine, opsonine (tropine).

Na het voorafgaande is het duidelijk, dat mijn onderzoek nog niet compleet is. Het verdient nog aanvulling over de vraag, in hoever het immuniseerend vermogen van met antistoffen beladen roode bloedcellen zich verhoudt tot het immuniseerend vermogen van normale cellen wat betreft het tropine- en het agglutininegehalte van het serum. Wij mogen wel aannemen, ook al naar aanleiding van de bovengenoemde proeven, dat het gehalte aan antistoffen van

[1]) Arbeiten aus den Kaiserl. Gesundh. Bd. 25, 27 en 28.

[2]) Arch. Sc. biol. St. Petersburg. XV, blz. 145 1910.

serum en onderhuidsche lymphe parallel gaat en zullen dit laatste dus niet afzonderlijk onderzoeken.

IV. Na de immunisatie met gesensibiliseerde erythrocyten kwam die met mengsels van serum en anti-serum aan de beurt. Ik heb hierbij nu niet den amboceptortiter (door middel van complementbinding te bepalen), maar het precipitinegehalte bepaald. Waar de resultaten niet veel verschillen van de proeven met gesensibiliseerde erythrocyten, meen ik te mogen volstaan met de bepaling alleen van het precipitine.

IA Konijnen, intraveneus ingespoten met (geinactiveerd) paarden serum, 0,5 c.c.M. per K.G.

Konijn	gewicht	titer na 3 dgn.	na 5 dgn.	na 7 dgn.	na 12 dgn.	na 14 dgn.
103	2600	— (nog p. serum aanwezig in serum.)	— (nog p. serum aanwezig.)	— (geen p. serum aanwezig.)	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$
104	2850	—	—	—	$^1/_{1000}$ zwak	$^1/_{1000}$
105	2850	—	—	—	$^1/_{1000}$ "	$^1/_{1000}$
106	1650	—	—	—	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$ zw.
107	2100	—	—	—	$^1/_{1000}$ zwak	$^1/_{1000}$

IB Konijnen, intraveneus 0,5 c.cM. paardenserum (inactief) + 1 c.cM. precip. serum ($^1/_{1000}$) ingespoten, nadat dit mengsel 1 uur gestaan had.

Konijn	gewicht	titer na 3 dgn.	na 5 dgn.	na 7 dgn.	na 12 dgn.	na 14 dgn.
108	2150	— (nog p. serum aanwezig in serum.)	— (nog p. serum aanwezig.)	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	$^1/_{100}$
109	2150	—	—	$^1/_{10}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{1000}$
119	1850	—	—	— (nog p. serum aanwezig.)	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$
111	1850	—	—	—	$^1/_{1000}$	$^1/_{1000}$
112	2150	—	—	$^1/_{10}$ zwak	$^1/_{1000}$ zwak	$^1/_{1000}$

Wij zien hier dus geen duidelijk verschil tusschen de *A* en *B* groep.

II A. Konijnen, intraperitoneaal ingespoten 0,4 ccM menschenserum per K.G.

Konijn	Gewicht	na 5 dagen	na 7 dgn.	na 10 dgn.	na 12 dgn.	na 14 dgn.
67	2150	— (geen menschenserum meer aanwezig)	—	$^1/_{10}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{10000}$
78	2450	—	—	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$ zwak
70	1900	—	—	$^1/_{10}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{10000}$
60	2320	—	$^1/_{10}$?	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{10000}$
76	1820	—	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{10000}$

II B. Konijnen idem ingespoten 0,4 ccM per K.G. + 3,6 ccM antiserum ($^1/_{1000}$ ruim). Het mengsel heeft 4 uur gestaan, er heeft zich een dicht precipitaat gevormd.

Konijn	Gewicht	na 5 dagen	na 7 dgn.	na 10 dgn.	na 12 dgn.	na 14 dgn.
	2100	— (geen menschenserum aanwezig)	—	$^1/_{100}$	$^1/_{1000}$	$^1/_{1000}$
114	3200	—	—	—	—	$^1/_{10}$
113	2000	—	—	—	—	$^1/_{10}$
112	2550	—	—	—	$^1/_{1000}$	$^1/_{10}$ zwak
71	1600	—	—	—	$^1/_{1000}$	$^1/_{10000}$

Na 17 dagen was er reeds teruggang in titer.

Wij zien hier, dat, terwijl van serie B drie konijnen duidelijk achterblijven, twee een even hoog titer halen als de A konijnen. Waar wij nu weten (UHLENHUTH), dat toevallige mislukkingen bij de bereiding van precipitinehoudende sera niet te vermijden zijn, zou ik hier geen ander gevolg uit willen trekken, dan dat er ook met mengsels van serum en antiserum een goede vorming van precipitinen mogelijk is.

Ik heb nu nog de volgende proefreeksen genomen.

III. Konijn	140	1 c.cM.	paardenserum	intraperitoneaal.	
,,	116	,,	,,	,,	+ 1 ccM antiserum ($^1/_{1000}$)
,,	142	,,	,,	,,	+ 3 ,,
,,	99	,,	,,	,,	+ 5 ,,
,,	121	,,	,,	,,	+ 7 ,,
,,	8	,,	,,	,,	+ 9 ,,
,,	42	,,	,,	,,	+ 11 ,,
,,	48	,,	,,	,,	+ 13 ,,

Konijnen	na 8 dagen
140	—
116	$^1/_{100}$ zwak.
142	$^1/_{1000}$,,
99	$^1/_{1000}$
121	$^1/_{1000}$
8	$^1/_{1000}$
42	$^1/_{10000}$
48	—

Ook hier dus vrij belangrijke vorming van antiserum bij konijnen, die met het serum ook antiserum hadden gekregen.

IV. Konijn	155	50 c.cM. antiserum $^1/_{1000}$	+ 2 c.cM.	paardenserum	intraperit.
,,	156	30 ,, ,,	+ 2 ,,	,,	,,
,,	157	10 ,, ,,	+ 2 ,,	,,	,,
,,	158	0 ,, ,,	+ 2 ,,	,,	,,
,,	159	15 ,, ,,	+ 0 ,,	,,	,,

Konijn	na $1^1/_2$ uur		na 1 dag		na 3 dagen		na 5 dagen	
		bevat paardserum		bevat paardserum		bevat paardserum		bevat paardserum
155	—	+	—	+++	—	++	—	++
156	—	+	—	++	—	++	—	++
157	—	?	—	—	—	+ ?	—	+ ?
158	—	++	—	+++	—	++	—	++
159	—	—	$^1/_{10}$	—	—	—	—	—

	na 7 dgn. bevat paard-serum	na 10 dgn. bevat geen paard-serum	na 12 dgn.	na 14 dgn.	na 17 dgn.
155 —	+	$^{1}/_{.0}$	$^{1}/_{100}$	$^{1}/_{1000}$ zw.	$^{1}/_{100}$
156 —	++	$^{1}/_{10}$	$^{1}/_{100}$ zw.	$^{1}/_{100}$ zw.	$^{1}/_{100}$
157 —	—	$^{1}/_{10}$	$^{1}/_{100}$	?	$^{1}/_{10}$ zw.
158 —	++	$^{1}/_{10}$	$^{1}/_{100}$	$^{1}/_{100}$	$^{1}/_{100}$
159 —	—	—	—	—	—

Ook hier zien wij wel eenige onregelmatigheid: (konijn 157 immuniseert iets minder dan de andere, maar zelfs een mengsel van 25 keer meer antiserum dan serum heeft nog immuniseerende werking.

Ik heb het nagelaten te beproeven of overmaat serum schaden kan bij de immunisatie, immers, men krijgt dan te groote kwantiteiten, zoodat men moeite heeft die in te spuiten: 50 ccM serum is reeds vrij veel voor een konijn.

Eenigszins in tegenspraak lijken deze proeven met een mededeeling van Dörr (referaat over Anaphylaxie, Kolle und Wasserm. IIe Aufl.), dat het precipitaat, verkregen door menging van serum en antiserum, niet immuniseerend werkt. Toch is die tegenspraak slechts schijnbaar. Immers, volgens onderzoekingen o. a. van Welsh en Chapmann [1]) bevat dit precipitaat slechts sporen bestanddeelen van het serum en is bijna uitsluitend uit het antiserum gevormd.

Zoo heb ik gevonden, dat van een menschenserum precipiteerend konijnenserum (titer $^{1}/_{1000}$) 75 ccM. noodig was om samen met 1 ccM. menschenserum (samen tot 150 ccM.) een precipitaat te vormen, zóó dat in de bovenstaande vloeistof geen menschenserum meer was aan te toonen met mijn antiserum ($^{1}/_{1000}$). Waar nu 1 ccM een zeer geringe dosis is om een konijn te immuniseeren, is het wel duidelijk dat in het algemeen van een inspuiten van het precipitaat weinig te verwachten is. [2])

Ik heb nu ook de locale werking van serum en antiserum nagegaan. Daarbij was het antiserum en serum beide steeds inactief, zoodat wij met mogelijk anaphylatoxin niet hebben te maken.

Spuit men het mengsel, waarin zich een precipitaat heeft gevormd, weer subconjunctivaal in, dan vindt men de volgende dagen een flinke zwelling, die bij morphologisch onderzoek weer polynucleaire

[1]) Zeitsch f. Immunitätsf. 9, p. 517.

[2]) Ik zie hier af van de vraag of in het precipitaat „überhaupt" menschenserum aanwezig is, of dat het er door wasschen weer uit te verwijderen zou zijn.

cellen blijkt te bevatten. De controledieren, die alleen met serum waren ingespoten, waren den volgenden dag weer normaal.

Centrifugeert men het mengsel, dan blijkt, dat de bovenstaande vloeistof géén zwelling veroorzaakt, maar wel het precipitaat. Wij hebben hier dus een analoog gedrag als bij de bloedlichaampjes. [1])

Ik heb nu geprobeerd of ook niet specifieke eiwitneerslagen eenzelfde gedrag gaven en heb hiervoor de precipitaten van paardenserum met kolloidaal $Fe\,(OH)_3$ en SiO_2 gekozen. Beide precipitaten gaven eenige zwelling en bij morph. onderzoek polynucleaire leucocytose. Dit onderzoek moet nog uitgebreid worden.

Spuit men een geprepareerd dier specifiek serum in, dan krijgt men ook hetzelfde verschijnsel: zwelling en leucocytose. Dit verschijnsel is echter goed bekend. Het is mij nog niet gelukt ook hier aan te toonen, dat het de precipitinen zijn, die het serum ter plaatse [2]) houden, al acht ik dit na het bovenvermelde wel waarschijnlijk. Voorloopig zie ik geen kans een serum te bereiden, dat wel amboceptor tegen vreemd eiwit bezit, maar geen precipitine.

Amsterdam. *Pat. Anat. Laborat. der Universiteit.*

Geologie. — De Heer MOLENGRAAFF biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. BROUWER: „*Over het granietgebied der Rokan-streken (Midden-Sumatra) en over contactverschijnselen in de omringende schisten.*"

(Mede aangeboden door den Heer MARTIN).

De Rokan Kiri doorsnijdt tusschen Rokan en Loeboek Bandhara een ongeveer $4^1/_2$ K.M. breed granietgebied, dat aan de noordwest- en de zuidoostzijde wordt begrensd door tertiaire zandsteenen en conglomeraten, welke langs een deel der zuidwestgrens nog door een smalle schiststrook van de granieten zijn gescheiden (zie fig. 1).

Gedurende een verkenningstocht in dit gebied werden gegevens verzameld omtrent de verschillende facies der granieten en omtrent contactverschijnselen in de omringende schisten. De schisten hellen

---

[1]) De proeven zijn eenigszins analoog aan die over de locale werking van het anaphylatoxin (FRIEDBERGER), echter werd door mij steeds met geïnactiveerd serum gewerkt in tegenstelling met de onderzoekers over het anaphylatoxin.

[2]) D.w.z. subconjunctivaal. Voor de cornea gelden waarschijnlijk andere wetten; daar blijft het serum ook zonder precipitinen geruimen tijd ter plaatse (WESSELY, VON SZILY).

in hoofdzaak naar het granietgebied toe met W.N.W tot N.N.W.-strekkingen en wisselende noordoostelijke, bij uitzondering steil zuidwestelijke, hellingen; de zandsteenen en conglomeraten, welke de schisten en den graniet discordant bedekken en veel jonger zijn dan deze, hellen aan beide zijden van het graniet-schistgebied af.

In zijne beschrijving van een gedeelte van Sumatra's Westkust

Fig. 1. Kaart van het granietgebied der Rokan-streken, (naar de overzichtskaart in het Jaarboek van het Mijnwezen in Ned. Indië voor 1902, samengesteld onder leiding van den mijningenieur E. A. Neeb). Schaal 1 : 100.000.

Z.W. N.O.

Fig. 2. Dwarsprofiel over het midden van fig. 1.

granieten, diorieten enz. schisten enz. tertiair.

beschrijft VERBEEK[1]) talrijke kwartsdiorieten, die waarschijnlijk onregelmatig begrensde partijen in de granieten vormen en enkele gangen van kwartsdioriet in granietiet. In het granietgebied der Rokan-streken werden granietgangen in kwartsdiorietische gesteenten aangetroffen, zoodat hier ook een deel der granieten jonger moet zijn, dan de kwartsdiorieten.

FACIES DER GRANIETEN.

De onderzochte gesteenten van het granietgebied omvatten tweeglimmergranieten, biotietgranieten en hunne overgangen naar kwartsdiorieten. De onderzochte kwartsdiorieten zijn rijk aan biotiet en bevatten in geringe hoeveelheid een groenen amphibool.

Porphyrische gesteenten met zeer groote veldspaatphenokristen hebben, evenals bij de naburige Malakkagranieten, een groote uitgebreidheid. Dikwijls vertoonen de phenokristen een min of meer duidelijke parallelle rangschikking en de porphyrische gesteenten wisselen soms laagvorming met de normale af. Ook gesteenten met gneisstructuur komen voor.

Pegmatietische facies zijn zeer talrijk. Langs de beide oeverwanden der Rokan Kiri en in de talrijke door het granietgebied stroomende zijtakken der Rokan Kiri zijn ze herhaaldelijk als min of meer onregelmatig begrensde massa's, of als over eenigen afstand regelmatig doorloopende gangen ontbloot; doorgaans zijn deze gesteenten rijk aan toermalijn. In de aan den rechteroever der Rokan Kiri vooruitstekende rotsen Batoe Kandik zien we zeer biotietrijke pegmatieten met verscheidene cM. groote biotietkristallen, die verder in hoofdzaak bestaan uit veldspaat, kwarts en toermalijn. Ook veldspaatvrije kwartstoermalijngesteenten komen hier in gangvorm voor; het gesteente, waarin deze pegmatieten optreden, is een middenkorrelige graniet zonder phenokristen. In de bij de monding der S^{i} Mahang in het midden der Rokan Kiri omhoogstekende rotsen zien we een groote verscheidenheid van gesteenten. Behalve middenkorrelige granieten zien we hier zeer veel pegmatietische segregaties, in hoofdzaak bestaande uit veldspaat, kwarts, toermalijn met donkeren of lichten glimmer, terwijl talrijke, tot verscheidene decimeters groote, schriftgranietische vergroeiingen van één veldspaatkristal met kwarts als verhevenheden tegen de omgevende gesteenten afsteken.

Gangen, welke zuurder en armer aan donkere mineralen zijn, dan de gesteenten, welke ze doorsnijden, werden op verschillende

[1]) R. D. M. VERBEEK. Topographische en Geologische Beschrijving van een gedeelte van Sumatra's Westkust. (1883.) blz. 220.

plaatsen aangetroffen. Zoo snijden gangen van lichtgekleurden biotietgraniet op verschillende plaatsen door kwartsdiorieten aan beide oeverwanden der Rokan Kiri.

Biotietgranieten.

Een biotietgraniet van den rechteroeverwand der Rokan Kiri bij Tanah Dingin bevat naast orthoklaas wat mikroklien en zeer weinig zuren plagioklaas. Kwarts is in groote hoeveelheid aanwezig en vertoont de in de granietkwartsen van sterk geplooide gebieden algemeen verbreide aggegraatpolarisatie of unduleuze uitdooving. Muscoviet is in dit gesteente slechts in zeer geringe hoeveelheid aanwezig, erts en apatiet komen beide voor. De beide laatste mineralen zijn dikwijls vergroeid met biotiet.

Dergelijke biotietgranieten werden verzameld van den linkeroeverwand der Rokan Kiri in de scherpe bocht stroomaf van Tandjong Medan. Granophyrische vergroeiingen van kwarts en veldspaat werden hier in geringe hoeveelheid aangetroffen.

In biotietrijke granieten van den bovenloop der S^ei^ Pemandang komt volgens Abendanon ook groene augiet voor. (Vgl. Jaarboek van het Mijnwezen voor 1902, blz. 138).

Tweeglimmergranieten.

Tot deze groep behooren o. a. de middenkorrelige gesteenten, waarin de talrijke pegmatieten van den Batoe Kandik voorkomen. Ze zijn vrij arm aan donkere bestanddeelen en bestaan hoofdzakelijk uit orthoklaas, wat mikroklien en zuren plagioklaas, en kwarts. Zoowel bruine als groene biotiet zijn aanwezig, ze zijn dikwijls in eenzelfde kristal, en dan laagvormig met elkander afwisselend, vergroeid. Kleine kwartskristallen worden soms poikilitisch door de veldspaten omsloten; de veldspaten zijn in geringe mate gesericietiseerd. De kwarts vertoont ook in deze gesteenten weer aggregaatpolarisatie en unduleuze uitdooving. Erts en apatiet komen slechts in zeer geringe hoeveelheid voor.

In de middenkorrelige gesteenten met de talrijke pegmatieten van de rotsen bij de monding der S^ei^ Mahang is het plagioklaasgehalte toegenomen, terwijl muscoviet in geringer hoeveelheid aanwezig is dan biotiet. Naast orthoklaas komt ook wat mikroklien voor. De plagioklaas heeft ongeveer de samenstelling van oligoklaasalbiet, de kwarts vertoont aggregaatpolarisatie, kleine afgeronde kwartskristallen worden soms poikilitisch door de veldspaten omsloten. Sommige veldspaten zijn zwak gesericietiseerd, grootere muscovietkristallen, die min of meer evenwijdig zijn georiënteerd, worden soms omsloten.

Middenkorrelige granieten, welke zeer arm zijn aan glimmermineralen, vormen rotsen in de Rokan Kiri bij Tandjong Medan.

Kwartsdiorieten.

Deze gesteenten zijn kwartsarmer en doorgaans rijker aan biotiet, dan de boven beschreven granieten.

Van de eerste vaste rotsen aan den linker oeverwand der Rokan Kiri in de scherpe bocht beneden Tandjong Medan en de aldaar aan den rechteroever voornitstekende rotsen werden dioritische gesteenten verzameld, die hoofdzakelijk bestaan uit plagioklaas met kwarts en biotiet. De verdere bestanddeelen zijn amphibool, titaniet, apatiet, wat chloriet en zeer weinig erts.

De plagioklaas heeft in hoofdzaak de samenstelling van andesien, wat zuurdere mengsels (oligoklaas-andesien) komen voor, en een zwak zonaire bouw met herhaalde afwisseling van zuurdere en basischer zones is verbreid. Bij uitzondering werd waargenomen, dat de plagioklaas voor een deel door een smallen zoom van een granophyrisch mengsel, waarin de veldspaat niet polysynthetisch is vertweelingd, is omgeven. In sneden der symmetrische zone van den plagioklaas dooft deze laatste veldspaat recht uit, hetgeen wijst op orthoklaas. De kwarts vertoont aggregaatpolarisatie, soms zijn de lamellen der plagioklazen verbogen. De biotiet met zeer kleinen assenhoek is doorgaans onverweerd, bij uitzondering komt een zwakke omzetting tot chloriet voor. De groene amphibool is slechts in geringe hoeveelheid aanwezig, de titaniet komt voor in korrels en min of meer afgeronde kristallen en wordt evenals de apatiet dikwijls door biotiet omsloten. Omgekeerd werd waargenomen, dat kleine biotietkristalletjes geheel door een grooter titanietkristal waren omsloten.

Granietgangen in de diorieten.

Op ongeveer 2 Meter afstand van elkaar doorsnijden twee dergelijke gangen de kwartsdiorieten aan den linkeroeverwand der Rokan Kiri in de scherpe bocht beneden Tandjong Medan.

Deze zeer lichtgekleurde midden- tot fijnkorrelige gesteenten bestaan in hoofdzaak uit orthoklaas (en mikroklien) en kwarts. Zure plagioklazen zijn in geringe hoeveelheid aanwezig. De verdere bestanddeelen zijn: biotiet, apatiet en wat groene chloriet, terwijl erts nagenoeg geheel afwezig is. De chloriet wisselt soms laagvormig met biotiet in de kristallen van het laatstgenoemde mineraal af. Eigenaardig is een vergroeiing van kaliveldspaat met kwarts, waarin talrijke afgeronde of bijna idiomorphe, door den veldspaat omsloten kwartskristalletjes gelijktijdig uitdooven.

Granophyrische vergroeiingen met onregelmatige begrenzing van den kwarts komen ook in geringe hoeveelheid voor.

Een der granietische gangen in de kwartsdiorieten aan de overzijde der Rokan Kiri bestaat geheel uit een kwartsveldspaatmengsel, waarnaast slechts sporen biotiet en chloriet voorkomen.

Gneisachtige granieten.

In een linkerzijtak der S^ei Pakis bij de kampong Pakis werden porphyrische gesteenten aangetroffen, welke een duidelijke parallelstructuur vertoonen en arm zijn aan donkere bestanddeelen. Ze zijn arm aan plagioklaas en bevatten mikroklien in wisselende hoeveelheid naast orthoklaas. Slechts de veldspaten komen voor als doorgaans afgeronde of meer onregelmatig begrensde phenokristen, ze vertoonen een zwakke sericietisatie en omsluiten soms vrij groote kristalletjes van kleurloozen glimmer. De biotiet is soms met talrijke fijne ertskristalletjes doorspikt en is dikwijls ten deele gechlorietiseerd.

Pyriet komt in vrij talrijke kristalletjes in sommige dezer gesteenten voor. Veldspaat en kwarts zijn soms granophyrisch vergroeid. De elementen der grondmassa worden dikwijls, voornamelijk in de uiterste randzone, door de veldspaatphenokristen omsloten en het grondmassamengsel dringt soms in de phenokristen binnen. De dikwijls optredende onregelmatige uitdoovingen der kwartsen wijzen op drukwerkingen na de kristallisatie dezer gesteenten.

Pegmatieten.

Omtrent de samenstelling der zeer talrijke pegmatieten zullen hier enkele voorloopige gegevens worden vermeld. De biotietrijke pegmatieten van den Batoe Kandik bestaan in hoofdzaak uit plagioklaas, orthoklaas, kwarts met unduleuze uitdooving en biotiet, waarnaast toermalijn en ook kleurlooze glimmer voorkomen. De plagioklaas heeft ongeveer de samenstelling van oligoklaas, terwijl ook de aanwezigheid van wat zuurdere mengsels, naderend tot oligoklaasalbiet, werd aangetoond. De toermalijn vertoont doorgaans bruinachtige absorptiekleuren, meer blauwachtige kleuren vinden we soms om de bruine heen als randzone van wisselende breedte en plaatselijk ontbrekend; beide varieteiten zijn niet scherp van elkander gescheiden.

Een ongeveer 2 M. breede, in N.N.W. richting verloopende gang van toermalijnhoudenden en plaatselijk biotietrijken pegmatiet, waarin talrijke kristalletjes van roodbruinen granaat makroskopisch zichtbaar zijn, is over korten afstand te vervolgen in de rotsjes, welke bij laag water aan den linkeroever der Rokan Kiri bij Tandjong Medan zijn ontbloot. Ze zijn rijk aan zuren plagioklaas, orthoklaas en kwarts.

Van de plagioklazen werden er verscheidene bepaald als zure oligoklaasalbiet, ook wat basischer mengsels komen voor. De veldspaten zijn soms in geringe mate gesericietiseerd. De granaatkristallen zijn idiomorph en mikroskopisch kleurloos. De toermalijn is doorgaans niet idiomorph in de prismazone, de centrale deelen der kristallen zijn dikwijls lichter bruin getint dan de randzone, terwijl ook meer blauwe kleuren in de centrale deelen voorkomen. Ten slotte dient de aanwezigheid van zirkoon in kleine idiomorphe kristallen met pyramidale eindbegrenzing te worden vermeld.

In het rotseilandje bij de monding der S i Mahang hebben pegmatieten met veel donkeren of lichten glimmer ongeveer de samenstelling der omringende granieten; de tot enkele decimeters groote veldspaatkristallen derzelfde vindplaats, die fraai schriftgranietisch met kwarts zijn vergroeid, werden reeds boven vermeld.

Een soort pegmatietische vergroeiing van evenveel kwarts en zwarten toermalijn schijnt in het granietgebied een groote uitgebreidheid te hebben; talrijke rolstukken ervan werden b.v. aangetroffen in de S i Pemandang, een linker zijtak der Rokan Kiri.



Fig. 3. Vergroeiing van één kwarts- en één toermalijnkristal.
T = toermalijn. Kw. = kwarts.

Onder den mikroskoop zien we groote kwartskristallen met unduleuze uitdooving of aggregaatpolarisatie vergroeid met geïsoleerde, onregelmatig gevormde individuen van toermalijn, waarvan er talrijke gelijktijdig uitdooven en dus behooren tot eenzelfde kristal. De toermalijn vertoont in hoofdzaak bruine absorptiekleuren, meer blauwachtige kleuren komen soms in de randzone voor, terwijl een blauwe toermalijn plaatselijk soms ook in kleine kristalletjes langs den omtrek der bruine kristallen is afgezet. In deze pegmatieten werd tot nu toe geen tinerts aangetroffen; iets dergelijks vermeldt Tobler [1]) van de granieten van het Doeablasgebergte in Djambi, die evenals die der Rokan-streken nauw verwant zijn aan de tingranieten van Banka en

[1]) A. Tobler. Voorloopige mededeeling over de geologie der Residentie Djambi. Jaarb. v. h. Mijnwezen in Ned. Oost-Indië, 1910; Verhandelingen, blz. 20.

Malakka en waarin talrijke pneumatolytische gangopvullingen, bestaande uit kwarts en toermalijn, werden aangetroffen.

De omringende schisten.

De schisten, waardoor de granieten langs een deel van hun zuidwestgrens van de tertiaire zandsteenen en conglomeraten worden gescheiden, zijn ontbloot op verschillende plaatsen aan beide oeverwanden der Rokan Kiri, doch vooral duidelijk aan de oeverwanden der S^ei Pakis, die het ten Noordwesten der Rokan Kiri gelegen gedeelte der schiststrook over haar volle lengte doorstroomt.

Voor zoover ze geene of geringe sporen van contactmetamorphose vertoonen zijn ze van gering mineralogisch belang; de contactgesteenten zullen hieronder bij de contactverschijnselen worden vermeld. Vele der gesteenten bevatten in wisselende hoeveelheid calciet en de serie der onderzochte gesteenten omvat verschillende overgangen tusschen kalksteenen, sericietschisten en calciet- en sericietvrije kiezel- of kwartsietschisten. Kalksteenen zijn b.v. over vrij grooten afstand ontbloot in de S^ei Mangis, een rechter zijriviertje der S^ei Pakis, ongeveer halfweg tusschen de kampong Pakis en de Rokan Kiri. Het zijn ten deele witte, zwak kristallijne kalksteenen, ten deele zijn ze zeer donker gekleurd of rijk aan sterk gepigmenteerde aders. Verder stroomop in de S^ei Mangis worden deze gesteenten door de tertaire zandsteenen en conglomeraten bedekt.

Overgangen van deze kalksteenen tot calcietrijke kalkphyllieten, worden gevormd door gesteenten met weinig kwarts en sericiet in de calcietmassa terwijl door toename van het kwarts- en glimmergehalte overgangen tot kalkphyllieten ontstaan. Kalkphyllieten in verbinding met sericietschisten zijn b. v. ontbloot aan de oeverwanden der S^ei Pakis dicht bij haar monding en verder stroomop zijn dergelijke gesteenten, afwisselend met calcietrijkere gesteenten en kalksteenen herhaaldelijk goed zichtbaar. De sericietschisten zijn soms makroskopisch dichte, soms goed kristallijne en sterk schisteuze gesteenten. De laatstgenoemde bevatten dikwijls toermalijn, terwijl ook pyrietrijke varieteiten voorkomen.

De toermalijn is dikwijls min of meer idiomorph in de prismazone, soms zijn de kristallen in verschillende onregelmatige, gelijkuitdoovende gedeelten verdeeld, die door het kwarts-sericietmengsel zijn gescheiden.

De kwarts vertoont aggregaatspolarisatie en unduleuze uitdooving, terwijl dikwijls kataklastische strukturen voorkomen.

Fijnkorrelige en sterk schisteuze, glimmerrijke tweeglimmerschisten, welke aan den linkeroeverwand der S^ei Pakis, stroomafwaarts van de

gelijknamige kampong voorkomen, bevatten wat toermalijn en pyriet en in lensvormige gedeelten, die glimmerarm tot glimmervrij zijn, werd ook in geringe hoeveelheid veldspaat in het kwartsmengsel aangetroffen. Dit maakt het — in verband met het hooge biotietgehalte en met hetgeen hieronder zal worden vermeld — waarschijnlijk, dat deze gesteenten reeds verschijnselen van contactmetamorphose vertoonen.

Ten slotte kan nog worden vermeld het voorkomen van breccieuze gesteenten, waarin fragmenten van sericietschisten door een fijn kwartsmengsel worden verkit. In deze sericietschisten wisselen zwarte, sterk gepigmenteerde laagjes met pigmentarme laagjes af.

Contactverschijnselen.

Hoewel in verband met het geringe aantal ontblootingen geen over grooten afstand doorloopend profiel van graniet tot niet contactmetamorphe gesteenten werd aangetroffen, kon toch uit de verzamelde gegevens het karakter der metamorphose genoegzaam worden vastgesteld.

Tusschen de kampong Pakis en het noordwestelijk einde der schiststrook steken in het midden der rivier twee rotsjes omhoog, welke ten deele bestaan uit graniet, ten deele uit contactmetamorphe gesteenten. Ter zelfder plaatse zijn eveneens aan den rechteroever granietische gesteenten met duidelijke parallelstructuur ontbloot.

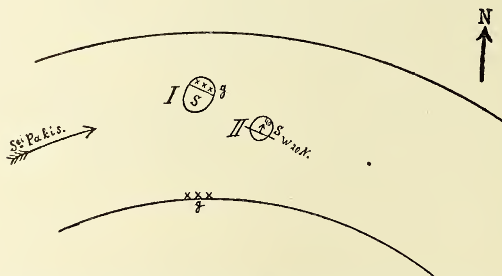


Fig. 4. Contact van graniet en schisten bovenstrooms van de Kampong Pakis. (g = graniet. S = hoornrotsen enz. met granietapophysen).

Van het meest stroomop gelegen rotsje *I* bestaat het noordelijkste deel uit granietische gesteenten, in het zuidelijkste deel zien we, evenals in het rotsje II, voornamelijk hoornrotsen, met tusschenliggende laagjes van eruptief materiaal. De granieten zijn donker gekleurd, ze zijn

rijk aan biotiet en vertoonen een duidelijke parallelstructuur. De gemetamorphoseerde gesteenten zijn harde, fijnkristallijne grauwzwarte hoornrotsen, waarin de schisteuze structuur der onveranderde sedimenten behouden is gebleven. Reeds makroskopisch zien we ook in deze gesteenten dikwijls nog zeer fijne laagjes van granietisch materiaal.

Onder het mikroskoop blijken de hoornrotsen en de tusschenliggende granietlaagjes mineralogisch niet scherp van elkander te kunnen worden gescheiden.

Granieten van het noordelijkste deel van het rotsje I bestaan uit orthoklaas, plagioklaas, kwarts, biotiet, wat erts, zirkoon en apatiet. De veldspaten vormen grootere kristallen, die door een fijner kristallijn kwartsrijk mengsel van veldspaten en de overige mineralen zijn omgeven. De gesteenten hebben dus een min of meer duidelijk porphyrische structuur met een ondergeschikte grondmassa. De plagioklazen hebben de samenstelling van andesien, in sommige handstukken, o. a. van de noordpunt, zijn ze zonair gebouwd met zuurdere randzone. Soms zijn de kristallen verbroken en de verschillende gedeelten ten opzichte van elkander verschoven, waarbij zich in de barsten een groene glimmersubstantie heeft afgezet. Ook de biotiet is dikwijls sterk verbogen en vertoont sterk unduleuze uitdoovingen; de kwarts, die in de grondmassa zeer rijkelijk aanwezig is, vertoont een sterke aggregaatpolarisatie. Het eveneens plagioklaasrijke gesteente van den rechteroeverwand der S[ei] Pakis bij de rotseilandjes bevat grootere plagioklaas- en orthoklaaskristallen in het kwartsrijke mengsel van kwarts, veldspaat en biotiet. Verscheidene plagioklazen werden bepaald als andesien, dikwijls zijn ze zonair gebouwd met zuurdere randzone. Langs den omtrek der veldspaatkristallen zien we hier soms plaatselijk een granophyrisch mengsel afgezet. Het gesteente bevat vrij veel calciet en ook enkele zirkoonkristalletjes.

De contactmetamorphe sedimenten wisselen af met talrijke laagjes van granietische gesteenten, terwijl ook in de hoornrotsen talrijke dergelijke laagjes, die soms makroskopisch, soms slechts mikroskopisch waarneembaar zijn, voorkomen. We zien hier dus injectie van graniet in de schisten, terwijl tusschen de laagvormige granietapophysen de schist zonder verband met den graniet is geveldspatiseerd.

Granietapophysen in het rotseilandje II, bestaan in hoofdzaak uit orthoklaas en, soms zonairen, plagioklaas, kwarts en biotiet. De veldspaten komen voor in grootere, min of meer afgeronde, soms sterk gesericietiseerde kristallen, die door een fijnerkorrelig kwartsbiotietmengsel met een sterk schisteuze structuur worden omgeven.

De kwarts vertoont een sterke aggregaatpolarisatie. Verder bevatten deze apophysen vrij veel bruinen of groenachtig bruinen toermalijn, wat pyriet en enkele zirkoonkristalletjes [1]), die soms afgeronde, soms idiomorphe kristalvormen met pyramidale eindbegrenzing vertoonen. De hoornrotsen verschillen in korrelgrootte en de onderlinge verhouding der samenstellende mineralen van den graniet der apophysen. Ze zijn sterk schisteus, zeer biotietrijk, bevatten dikwijls toermalijn en ook hier vormen de veldspaten doorgaans wat grootere kristallen, waardoor een min of meer duidelijk porphyrische structuur ontstaat. De veldspaten zijn insluitselvrij of omsluiten slechts enkele kwartskristalletjes en biotietblaadjes. In sommige metamorphe gesteenten werd apatiet in talrijke kristalletjes aangetroffen.

Zeer schisteuze hoornrotsen van hetzelfde rotsje, die onder de boven vermelde weghellen, bestaan bijna geheel uit geveldspatiseerde schisten met tusschenliggende zeer dunne en ten deele slechts mikroskopisch waarneembare laagjes van granietisch materiaal. O. d. m. steken ook in deze hoornrotsen grootere veldspaten tegen het fijnkristallijne kwartsbiotietmengsel af, dat zich om de veldspaten heenbuigt. Insluitsels van kwarts en biotiet komen ook hier in gering aantal in sommige veldspaten voor, waarbij soms een rangschikking dezer insluitsels in de richting der schistositeit wordt waargenomen. Deze insluitsels komen ook bij uitzondering en in gering aantal voor in een hoornrots dicht bij het contact met de granieten van het rotseilandje I en ook hier zien we soms een min of meer duidelijke rangschikking evenwijdig aan de schistvlakken van het gesteente; verreweg het grootste deel der veldspaten is echter geheel insluitselvrij. Bovendien is dit gesteente veel grover kristallijn dan de tot nu toe beschrevene. Enkele grootere veldspaatkristallen komen in het fijner kristallijne mineraalmengsel voor. De structuur dezer hoornrotsen komt veel overeen met die der aangrenzende granieten, de scherpe grens tusschen beide is verdwenen.

Verder van het contact werden metamorphe gesteenten verzameld, waarin naast biotiet ook veel muscoviet aanwezig is.

In het zuidelijk deel van het rotsje II, komen dergelijke granietische gesteenten voor als die van het noordelijk deel van het rotsje I; de veldspaten zijn hier zeer sterk gesericietiseerd en het gesteente is rijk aan secondairen calciet. Ook komen talrijke pyrietkristalletjes voor. Tegen deze granieten aan en er met Str. W. 20. N. en H. 40° N.O. van af hellend, zien we dichte kiezelgesteenten tot sericiet-

[1]) De kristalletjes zijn kleurloos en vertoonen dikwijls pyramidale eindbegrenzing. In basale doorsneden zien we soms duidelijke splijtstrepen volgens (110). Cassiteriet werd tot nu toe in deze gesteenten niet aangetoond.

schisten, welke onder den mikroskoop blijken te bestaan uit een zeer fijn kwartsmengsel met grootere kwartsindividuen of aggregaten van kwartskorrels. In het kwartsmengsel is sericiet in wisselende hoeveelheid bijgemengd, naast sericiet komen chloriet, erts en wat apatiet voor. Deze gesteenten vertoonen geene verschijnselen van contactmetamorphose

Vrij sterk kristallijne muscovietschisten van de oeverwanden der S^ei^ Pakis zijn reeds hierboven vermeld.

Niet ver benedenstrooms der kampong Pakis werden hoornrotsachtige gesteenten verzameld, waarin naast biotiet ook veel muscoviet voorkomt en in enkele waarvan nog sporen van veldspatisatie werden waargenomen. Vele der onderzochte gesteenten zijn echter veldspaatvrij, ze bevatten enkele grootere kwartskristallen met unduleuze uitdooving of aggregaten van kwartskorrels in een fijnerkristallijne massa, die hoofdzakelijk bestaat uit kwarts met biotiet en muscoviet.

Toermalijnkristallen met idiomorphe of bijna idiomorphe begrenzing zijn soms vrij talrijk, een blauwachtige kern is soms vrij scherp van een bruine randzone gescheiden. Ten slotte komen kristalletjes van apatiet en fijne ertsdeeltjes in deze gesteenten voor. In het linkerzijtakje der S i Pakis bij de kampong Pakis, zijn de eerste vaste gesteenten granieten met een dikwijls duidelijke parallelstructuur. Het is zeer waarschijnlijk, dat zich in het niet ontbloote deel tusschen de granieten en de S^ei^ Pakis de zone der veldspaathoornrotsen en granietapophysen bevindt, welke verder stroomop in de S^ei^ Pakis is ontbloot. De granieten aan het contact zijn biotietrijk; toename van het biotietgehalte is een algemeen verbreid verschijnsel van endomorphe contactmetamorphose. Dit kan ook hier de reden van het hooge glimmergehalte zijn, hoewel ook elders in het granietgebied zeer biotietrijke gesteenten voorkomen.

Door VERBEEK [1]) worden donkergrauwe, soms zwarte veldspaathoudende hoornrotsen vermeld van Pamoesian bij de rivier Sinamar aan het Ngalan-Sariboegebergte. Het veldspaatgehalte (hoofdzakelijk plagioklaas) komt slechts voor in de contactgesteenten, die direct tegen den graniet liggen; zoodra men zich meer dan 2 à 3 meter van den graniet verwijdert, vermindert het veldspaatgehalte en verdwijnt spoedig geheel. Blijkbaar hebben we hier te doen met gelijkwaardige contactverschijnselen als de hierboven beschrevene.

Vatten we de op verschillende plaatsen verkregen gegevens samen,

---

[1]) R. D. M. VERBEEK. loc. cit. blz. 179.

dan kan omtrent den aard der contactmetamorphose het volgende worden vastgesteld:

1. Aan het contact der granieten is een smalle zone der omringende schisten geveldspatiseerd. De contactgesteenten naderen tot gneissen en het scherpe contrast tusschen eruptiefgesteente en sediment is verdwenen. Granietapophysen wisselen laagvormig af met de schisten. Verder van het contact ontbreekt deze veldspatisatie geheel.

2. In de gevormde hoornrotsen bleef de laagstructuur der oorspronkelijke gesteenten behouden.

3. Biotiet is de glimmer der geveldspatiseerde hoornrotsen dicht bij het contact der granieten, muscoviet treedt in de contactmetamorphe gesteenten verder van het contact op.

4. De zone der contactgesteenten met Al-silikaten (andalusiet enz.) ontbreekt en op de geveldspatiseerde zone volgt de zone der glimmerschisten [1]).

5. Toermalijn is een verbreid mineraal in de contactmetamorphe gesteenten.

6. De dikwijls optredende porphyrische structuur met afgeronde vormen der schijnbare veldspaatphenokristen der granieten en de sterk undulenze uitdoovingen en aggregaatpolarisatie van den kwarts in de granieten en hoornrotsen, wijzen op sterke drukwerkingen in de reeds vast geworden gesteenten.

Deze metamorphose vertoont dus een geheel ander karakter dan die der klassieke contactzones van het type Steiger Schiefer (Rosenbusch), waarbij de sedimenten het materiaal, de eruptiefgesteenten warmte en druk leveren en waarbij slechts moleculaire omwisselingen in de contactzone plaats vinden. Ze vertoont groote overeenkomst met die, welke door Michel Lévy van het Plateau Central, door Barrois van Bretagne en door Lacroix van de Pyraneeën zijn beschreven. De veldspatisatie der schisten zonder verbinding met de laagvormige granietapophysen en het veelvuldig voorkomen van toermalijn wijzen op de werking van mineralisatoren en op toevoer van bestanddeelen van het granietische magma in de contactzone.

Dat mineralisatoren in groote hoeveelheid in het granietische magma aanwezig waren, bewijzen de talrijke pegmatieten, welke hierboven zijn vermeld. Het voorkomen van veldspaten en toermalijn zoowel in de pegmatieten als in de contactmetamorphe gesteenten, illustreert het pneumatolytische karakter der contactmetamorphose.

---

[1]) „Knotenglimmerschiefer" en „Knotenthonschiefer" werden niet aangetroffen; of ze geheel afwezig zijn kan niet met zekerheid worden beoordeeld.

Scheikunde. De heer HOLLEMAN biedt namens den heer J. BÖESEKEN eene mededeeling aan over: *„De Katalyse"*.

(Mede aangeboden door den heer S. HOOGEWERFF).

1e. Het komt mij voor, dat, nu er van verschillende zijden weer een samenvatting is gegeven over katalytische verschijnselen, de tijd gekomen is, om zeer in 't kort aan te geven, hoe de ontwikkeling mijner denkbeelden op dit gebied geweest is en hoe het aldus gewonnen inzicht door een afleiding van een mijner leerlingen is gesteund geworden.

Ik doe dit in de eerste plaats, omdat in dien historischen gang de gradueele verheldering van de verschijnselen wordt blootgelegd, maar ook, omdat ik meen, dat nu een punt bereikt is, waarop de hulp van velen noodig is, om het gebouw der katalyse verder te helpen voltooien.

2e. Bij het bewerken mijner dissertatie (tusschen 1895—1897), waarbij een aantal vet-aromatische ketonen volgens de reactie van FRIEDEL en CRAFTS werd bereid, trof het mij, dat, wanneer aan een mengsel van zuurchloride en benzol onder afkoeling fijngepoederd aluminiumchloride werd toegevoegd, dit wel is waar snel oploste, maar de zoutzuurontwikkeling eerst langzamerhand en bij verwarming intrad [1]). Daar het aluminiumchloride niet merkbaar in benzol oploste, kwam ik toen tot de overtuiging, dat niet het benzol maar het zuurchloride het aangrijpingspunt van den katalysator zoude zijn.

Deze questie werd later door mij opgenomen en in zoover opgelost, dat men de synthese der aromatische ketonen kon splitsen in twee stukken: a. De katalysator verbindt zich met het zuurchloride; b. deze verbinding wordt door de aromatische koolwaterstof aangegrepen (Recueil **19,** 19 (1900) **20,** 102 (1901)).

Hoewel daarmede de reactieweg was aangeduid, was ik mij toch spoedig bewust, dat de *katalytische werking* van het aluminiumchloride volkomen duister bleef. [2])

Hierin werd ik versterkt door de waarneming, dat chloroform en benzylchloride nog veel beter en heftiger de reactie met benzol ondergingen, terwijl deze stoffen zich niet met aluminiumchloride ver-

[1]) Later wijzigde ik de bereiding door het $AlCl_3$ in overmaat te nemen, en hierbij het mengsel van zuurchloride en benzol te druppelen, omdat de reactie dan zeer regelmatig verliep. Door het onderzoek van OLIVIER (Proefschrift Delft 1912) is gebleken, dat de oorzaak van dit gunstig verloop juist moet gezocht worden in de aanwezigheid van *vrij* $AlCl_3$ (zie later).

[2]) PERRIER, die dezen reactieweg reeds eerder gevonden had (Thèse, Caen 1893), meende daarmede ook de verklaring van de katalytische werking van het aluminiumchloride te hebben gegeven.

eenigden en de hoeveelheden van den katalysator, die voor de reactie noodig zijn, veel geringer waren dan bij de synthese der ketonen. (Recueil **22,** 301 (1903)).

Toen ook het nitrobenzylchloride, dat zich *wel* met $AlCl_3$ vereenigt, veel minder snel werd aangegrepen dan het benzylchloride en vervolgens zeer reactieve anisol, dat eveneens een molekulaire verbinding vormt met $AlCl_3$, in het geheel niet op CCl_4 inwerkte, terwijl benzol dit uitmuntend deed, waren de feiten van dien aard, dat ik de stelling uitsprak, dat de vorming van verbindingen tusschen katalysator en geactiveerde stof niets met de eigenlijke katalytische werking te maken had (Recueil **23,** 104 (1904)) en dat, wanneer de katalysator, zich niet met een der in de reactie aanwezige stoffen vereenigt, wij met de katalytische werking in haar zuiversten vorm te doen hebben (Recueil **24,** 10 (1905)).

Aldus kwam ik langs inductieven weg tot de overtuiging, dat het vormen eener verbinding met den katalysator geen verklaring gaf van de katalytische werking als zoodanig, en dat daarmede de theorie der tusschenprodukten verviel.

2. Ik heb vervolgens getracht ook langs deductieven weg aan te toonen, dat het vormen van een verbinding van stof met katalysator noodwendig tot een gedeeltelijke paralyse van dezen laatsten moet voeren. (Versl. Ak. v. Wet. 1907 p. 613 en 1909 p. 355).

Wilde men dus tot een bevredigende verklaring komen, dan moest zij gezocht worden in het geen gebeurde, vóórdat er van de verbinding van katalysator met stof sprake is. Bij het naderen van den katalysator tot de geactiveerde stof zoude een verschijnsel moeten plaats vinden, dat eerder met een losser maken, met een dissociatie, dan met een vastlegging te vergelijken moest zijn. (Gedenkboek VAN BEMMELEN p. 386 (1910); Recueil **29,** 87 (1910)).

Ik heb toen aangetoond (Versl. K. A. 1909, 356; z. o. R **32,** 1 (1913); Ch. Weekb. **7,** 121 (1910); R **29,** 86 (1910), dat een katalysator zooals $AlCl_3$ inderdaad op chloriden, die hij activeert een dissocieerenden invloed uitoefent; chloraal werd gesplitst in CO, HCl en C_2Cl_4, trimethylacetylchloride in kooloxyde, HCl en isobuteen, enz.

Maar daarbij bleek tevens, dat ook nù de verklaring niet gegeven was, omdat de werking dan te hevig was geweest: in plaats van de te verwachten condensatie-produkten met benzol, werden in dergelijke gevallen, òf de ontledings-produkten òf condensatie-produkten dezer molekuuldeelen met benzol verkregen. Zoo ontstonden uit SO_2Cl_2 en de benzolkoolwaterstoffen betrekkelijk zeer geringe hoeveelheden sulfonen tegenover groote hoeveelheden sulfinezuur en chloor-

derivaten: de katalysator had door te groote activiteit het SO_2Cl_2 uiteengerukt in SO_2 en Cl_2, die nu vervolgens katalytisch beïnvloed werden. (R **30**, 381 (1911)).

De eigenlijke katalytische werking kan dus geen binding zijn, omdat in die verbinding de katalysator geparalyseerd is, het kan ook geen dissociatie zijn, omdat dan de stof te veel is aangegrepen, het moet een invloed zijn, die juist daar tusschen in gelegen is.

Ik heb dezen een *dislocatie*, een *ontwrichting* (R **30**, 88 (1911) dateerende van September 1909) genoemd, om aan te duiden, dat er wel een invloed is, maar dat deze noch binding noch dissociatie mag bewerken, wil hij werkelijk als zuiver katalytisch beschouwd worden. Ten einde dit verkregen resultaat nu nog scherper experimenteel te bevestigen, werd de overgang van chloraal in metachloraal onder invloed van verschillende katalysatoren aan een nader onderzoek onderworpen. [1])

Gekozen werd dit systeem, omdat gebleken was, dat:

1e. dit een evenwicht tusschen twee stoffen is, dus een zeer eenvoudig geval, omdat men slechts met den overgang van een stof in een andere te maken heeft;

2e. dit evenwicht in een gemakkelijk bereikbaar temperatuurgebied ligt, terwijl de eigenschappen van monomeer en polymeer toch vrij sterk uiteenloopen, zoodat de specifieke invloed van den katalysator duidelijk naar voren kan treden;

3e. het monomeer zelve een overladen molekuul is, zoodat verwacht kon worden, dat de werking van den katalysator geprononceerd zou zijn.

Inderdaad kon nu aangetoond worden, dat het evenwicht alleen dan snel bereikt werd, wanneer de activator in zeer kleine hoeveelheden aanwezig was en zich niet merkbaar met een der modificaties gebonden had.

Werd de katalysator (pyridine) in het colloidale polymeer vastgehouden (geabsorbeerd) dan stelde zich daarin het evenwicht in, maar in de vloeibare phase van het monomeer hield de reactie op.

Verbond zich de katalysator met één der modificaties (het monomeer) dan werd het evenwicht in de richting van dien component verschoven.

Was de werking van den activator ten slotte nog sterker, dan werden alleen de splitsingsprodukten verkregen.

Ongeveer terzelfder tijd had S. C. J. Olivier (Dissertatie Delft 1913, z. v. Versl. K. A. 1912, 979 en R **33**, 91 (1914)) een dynamisch onderzoek voltooid over de werking van broomsulfonchloride op eenige benzolkoolwaterstoffen onder invloed van het aluminiumchloride.

Terwijl de onderzoekingen tot nog toe van kwalitatieven aard

[1]) R **32**, 112 (1913).

waren geweest, kon nu ook o. m. kwantitatief worden aangetoond, dat het vastleggen van den katalysator in het sulfonchloride of in het sulfon een gedeeltelijke paralyse bewerkte, daar de reactie zeer veel sneller verliep op het oogenblik, dat een kleine hoeveelheid van den katalysator in vrijen toestand in de oplossing aanwezig was.

Tevens kon met alle scherpte uit het verloop der reactie worden afgeleid (Versl. K. A. l. c. p. 986—987), dat dit alleen bevredigend kon worden verklaard, wanneer men de activeerende werking zocht in hetgeen er gebeurde tusschen benzol eenerzijds en chloride + katalysator anderzijds, vóórdat zij zich chemisch hadden omgezet.

Ook hier werd dus experimenteel bewezen, dat hetgeen plaats vindt vóór de binding het belangrijkst stadium van de katalyse is.

3. Gaan wij nu na wat de beteekenis kan zijn van de verlegging der katalyse naar het vóórstadium van de reactie, dan moet er aan herinnerd worden, dat krachtens de definitie van Ostwald een katalysator een stof zou moeten zijn, die in hoeveelheid en hoedanigheid na de reactie onveranderd moet zijn.

Men mag aan de hand van deze definitie *gedurende de reactie* allerlei materieele en energetische veranderingen aannemen, als slechts voldaan wordt aan den eisch, dat de katalysator v ó ó r het begin en n a het einde ongewijzigd is.

Zoodra men nu echter een nadere verklaring zoekt, d.w.z. dieper doordringt in het mechanisme eener reactie, ziet men, dat ergens gedurende de reactie een katalysator niet meer aan die definitie kan voldoen.

Een katalysator kan dus nooit gedurende het geheele verloop der werking onveranderd blijven; een ideale katalysator bestaat evenmin als een ideaal gas, of een ideale verdunde oplossing, hetgeen natuurlijk niet wegneemt, dat men met het begrip uitmuntend heeft kunnen werken.

Nu zal een stof des te meer dezen idealen toestand naderen hoe geringer de materieele of energetische verplaatsingen zullen zijn en het is zonder meer duidelijk, dat dergelijke zeer geringe veranderingen juist zullen plaats vinden bij het naderen van den katalysator tot de te activeeren bindingen.

Wanneer de werking daarbij staan blijft, kan men begrijpen, dat deze verschuivingen zoo gering kunnen zijn, dat zij aan de waarneming ontsnappen (dat men bijv. een *zelfde* evenwicht schijnt te bereiken onder invloed van *verschillende* katalysatoren, hetgeen in werkelijkheid niet het geval kan zijn).

4. Wil men zich nu van deze uiterst geringe werkingen, die bij de katalyse voldoende en maatgevend zijn, een concrete voorstelling maken, dan kan men aanknoopen bij de moderne beschouwingen over onze atoomwereld.

Men neemt aan, dat de atomen bestaan uit, of tenminste bevolkt worden door, electronen en dat zij elkander vasthouden door middel van krachtvelden tusschen deze corpuscula; de katalytische werking kan men dan beschrijven als een verandering dezer krachtvelden bij het naderen van den katalysator. Is dit zoo, dan heeft men in de *zuivere* photokatalyse de allereenvoudigste katalytische werkingen en de bestudeering dezer verschijnselen zal onze inzichten ongetwijfeld zeer verdiepen [1].

Evenals men bij het dieper doordringen in de verschijnselen in het algemeen, gedwongen wordt de stof in steeds fijnere eenheden op te lossen, zoo is het met de bijzondere, die men katalytische noemt, gegaan; juist hier zal blijken, dat, hetgeen wat in de atomen geschiedt, van overwegend belang zal zijn. Maar evenmin als wij den idealen katalysator onder de atomen hebben kunnen vinden, zullen wij hem onder de electro-magnetische evenwichtsverstoringen kunnen verwachten, alleen de grens van ons inzicht in de katalytische verschijnselen is een schrede verplaatst.

II.

1. Gedurende deze grootendeels inductieve ontwikkeling mijner denkbeelden, had mijn leerling H. J. PRINS een synthese gevonden van chloorpropaan-derivaten en raadde ik hem aan, dit experimenteele onderwerp aan een overzicht van de verschillende gevallen der reactie van FRIEDEL en CRAFTS te verbinden [2]).

Daarmede stelde hij zich echter niet tevreden, maar heeft getracht uitgaande van het „Principe der wederkeerigheid" een verklaring te geven van de katalytische verschijnselen in het algemeen met de reactie van FRIEDEL en CRAFTS als bijzonder geval.

---

[1]) Het allereenvoudigste geval is de photokatalytische verandering van een één-atomig element.

[2]) De reactie van F. en CR. biedt ons nml. reeds een groote verscheidenheid van katalytische reacties, omdat het $AlCl_3$ allerlei verbindingen kan aangaan.

Alleen in de gevallen, dat het zich noch met de uitgangsprodukten, noch met het eindprodukt vereenigt, of dit secundair aantast, benaderen wij een geval van zuivere katalyse.

Het aantal dezer gevallen is zeer gering, de chloreering van benzol is daarvan een zeer geschikt voorbeeld; hier is de hoeveelheid van den katalysator inderdaad zeer miniem. (z. v.).

Het resultaat daarvan is neergelegd in zijn proefschrift („Bijdrage tot de kennis der katalyse". Delft 1912) en aangevuld met enkele latere verhandelingen (Journ. f. pr. Ch. N. F. **89**, 425 (1914); Ch. Weekbl **11**, 474 (1914).

Ten einde de bedoeling van PRINS zoo eenvoudig mogelijk weer te geven, wil ik enkele gedeelten zijner deductie aanhalen, de vrijheid nemende het m. i. niet-essentieele weg te laten.

De grondstellingen, die dan vooral van toepassing zijn op de katalyse zijn:

„Wanneer.... het éene invloed uitoefent op het andere dan wordt „dit laatste.... door het eerste veranderd....

„Is de verandering van één dezer voor de berekening te verwaar- „loozen, zoo kan men van een éénzijdige beïnvloeding spreken, die „echter als zoodanig.... niet eenzijdig mag worden opgevat". (Proefschrift pag. 4 en 5).

en vervolgens:

„Beschouwt men de mogelijke verhouding van twee stoffen (hetzij element of verbinding), dan zijn daarin drie stadia te onderscheiden".

„1°. Het stadium der betrekkelijke verhoudingloosheid. In dit stadium is zelfs de katalytische beïnvloeding onmerkbaar, terwijl van een chemische verbinding geen sprake is.

„2°. Het katalytisch stadium [1]), waarin o. m. de wederzijdsche activeering optreedt. In dit stadium spelen zich de katalytische werkingen af.

3°. Het reactiestadium, waarin een intra- of extramolekulaire reactie optreedt".

„Het katalytisch stadium vormt de brug tusschen de betrekkingloosheid en de chemische verbinding. Bij iedere chemische reactie worden alle drie de stadia doorloopen.

Men kan echter door verandering der omstandigheden bereiken, dat de beïnvloeding slechts bijv. tot het tweede stadium komt". (Ch. Weekbl. **11**, 475, z. o. Journ f. pr. Ch. N. F. **89**, 448 (1913)).

2. PRINS gaat uit van de algemeene stelling, dat bij wisselwerking er een verandering in twee toestanden intreedt, die het minst ingrijpend zal zijn op het oogenblik, dat zij zich begint te openbaren.

Dit stadium ligt, chemisch gesproken, in het dissociatie-gebied waar de vrije energie van het geheele systeem tot nul nadert en wordt door PRINS het katalytisch stadium genoemd.

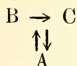
---

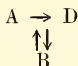
[1]) Ten einde verwarring te voorkomen, zoude men hier beter doen van het activeeringsstadium te spreken (PRINS wijst er ook op, dat het woord activator beter zijne bedoelingen weergeeft dan katalysator).

In dit katalytisch stadium is van een katalysator in den zin van Ostwald eigenlijk geen sprake, wij hebben met een toestandsverandering: $A \rightleftarrows B$ te doen, die op zich zelve beschouwd, min of meer snel kan plaats vinden.

Het verkeeren in het katalytisch stadium sluit m. i. volstrekt niet in, dat de veranderingen snel moeten intreden; dit hangt van den aard der verandering af (chemisch gesproken van den aard der atomen of atoomgroepen, die bij de omlegging in de eerste plaats een rol spelen).

Denken wij nu voor het gemak A en B twee molekulen, dan zal één dezer molekulen bij een reactie, waarin het andere (met zijn specifieke atoomgroep) als component optreedt, katalysator in den zin van Ostwald zijn.





Bovenstaande symbolen geven deze omschrijving weer, waaruit wij aflezen, dat de verandering der vrije energie, zoover het den katalysator betreft, bij zuivere katalyse tot 0 nadert en waarmede wij tevens willen uitdrukken, dat de katalysator feitelijk meer een toestandsverandering is dan een stof.

Bij de positief katalytische werking zal zich het evenwicht $A \leftrightarrows B$ veel sneller instellen dan de reactie $B \rightarrow C$ of $A \rightarrow D$ en daardoor deze veroorzaken of versnellen.

De ideale katalysator is dus volgens deze deductie, en in verband met de definitie van Ostwald, een stof, die met één der te activeeren stoffen (of bindingen) in zoodanige wisselwerking verkeert, dat in dit laatste systeem de thermodynamische potentiaal en de chemische weerstand tegelijkertijd tot 0 naderen.

Daar het hier vooral de binding betreft, die geactiveerd wordt zal het andere molekuul ook min of meer beïnvloed worden; dit ziet men onmiddellijk in, wanneer men bedenkt, dat intramolekulaire verschuivingen onder hetzelfde gezichtspunt vallen.

Wij zullen dus de maximale katalytische werking verkrijgen, wanneer wij met den katalysator (bijv. B) het katalytisch stadium zoowel ten opzichte van A als van D zoo dicht mogelijk naderen.

Het chloreeren van benzol biedt ons een geschikt voorbeeld om de bedoeling van deze stelling te verduidelijken.

Zoowel het chloor als het benzol verkeeren ten opzichte van $Al\ Cl_3$ in het katalytisch stadium, zij worden beide geactiveerd zonder zich te verbinden.

Zoodra wij benzol door nitrobenzol vervangen, houdt de werking bij *gew. t* op, omdat $Al\ Cl_3$ zich met nitrobenzol vast verbindt, dus deze beiden ten opzichte van elkaar niet in het katalytisch stadium verkeeren

en omdat het $AlCl_3$ tegelijkertijd het chloor niet meer kan activeeren.

Bij hoogere temperatuur begint de chloreering; wij mogen aannemen, dat dan het stelsel $AlCl_3NO_2C_6H_5$ tot het katalytisch stadium begint te naderen.

Het spreekt echter wel van zelf, dat een geval, zooals het chloreeren van benzol, zelden aangetroffen wordt; ik noem als vermoedelijk hiertoe naderend: alle ionen-reacties in waterige oplossingen; de vereeniging van waterstof en zuurstof en de ontleding van waterstofsuperoxyde op of in platina; den overgang: chloraal = methachloraal onder invloed van sporen pyridine; den overgang: aldehyde = paraldehyde onder invloed van zwavelzuur, enz.

Veel veelvuldiger zullen de gevallen zijn, zooals de chloreering van nitrobenzol, waar de katalysator zich ten opzichte van één der stoffen reeds vrij ver over dit gunstigste stadium heen bevindt; dan zal hij zich aan één der componenten tot een min of meer stevige verbinding hebben vastgelegd.

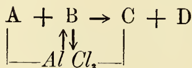
De sulfonvorming uit broomsulfonchloride en benzol onder medewerking van $AlCl_3$ is hiervan een illustratief voorbeeld.

Het $AlCl_3$ is aan het sulfonchloride gebonden en is dus ten opzichte van het chloride reeds ver van het katalytisch stadium verwijderd, echter bij 25° niet volledig geparalyseerd, daar het blijkens het reactieverloop nog in staat is het tweede molekuul (benzol) te activeeren.

Het gevormde sulfon vereenigt zich nu ook met het $AlCl_3$ en nu blijkt, eveneens uit het reactie-verloop, dat het hierin het benzol blijft activeeren, echter niet meer in staat is sulfonchloride te beinvloeden, want een overmaat van dit laatste heeft geen invloed op de reactiesnelheid. (Zie Olivier en Böeseken, Versl. Ak. W. 1912, 979).

Uit dit geval blijkt hoe gecompliceerd deze reactie kan worden, wanneer er verschillende stoffen in het reactie-mengsel aanwezig zijn, die den katalysator min of meer paralyseeren en dat alleen een heldere voorstelling der katalyse ons in staat stelt de waarnemingen bevredigend te interpreteeren.

Symbolisch voorgesteld hebben wij dus hier (wanneer wij aannemen dat het HCl (D) niet hindert, hetgeen door Olivier ook is vastgesteld):



Het $AlCl_3$, dat aan C (het sulfon) is vastgelegd, kan A (het sulfonchoride) niet meer bereiken, alleen het $AlCl_3$, dat aan A zelf is vastgelegd, kan de S-Cl binding nog wel activeeren, maar toch veel

minder dan vrij $AlCl_3$; alleen het benzol (B) is nog voor al het $AlCl_3$ bereikbaar.

Ik moet hier nog bij opmerken, dat de paralyse hier vermoedelijk uitgaat van de SO_2-groep, omdat deze zoowel in het sulfonchloride, als in het sulfon voorkomt.

Het zijn juist deze gevallen, waarin de katalysator aan een der uitgangsprodukten gebonden is, maar daardoor niet volledig geparalyseerd wordt, die de theorie der tusschenproducten hebben doen ontstaan.

Door zich van het gunstigste katalytische stadium moedwillig te verwijderen (bijv. door temperatuurdaling) heeft men dergelijke verbindingen dikwijls ontmoet en meende men daardoor de verklaring der katalytische verschijnselen te hebben gevonden.

Het is nu echter duidelijk, dat in de vorming dezer verbindingen niet de verklaring ligt, maar dat zij moet gezocht worden vóór de vorming en dat de beste katalysatoren degenen zullen zijn, waarvan het dissociatie-evenwicht zich over een zoo groot mogelijk gebied van temperatuur en drukking uitstrekt, zonder dat er verbindingen gevormd worden.

3. Zoo zijn wij dus inductief uit het bijzondere geval der reactie van Friedel en Crafts opklimmend (Böeseken) en deductief uit het algemeene principe der wederkeerigheid afdalend (H. J. Prins) tot het besluit gekomen, dat de katalytische werking ligt in het vóórstadium van de chemische binding.

Het spreekt van zelf, dat met dit resultaat geen verklaring der katalytische werking gevonden is in den zin, dat nu alles volkomen is opgehelderd.

Toch is m.i. tengevolge van de scherpere omlijning der begrippen het geheele terrein beter te overzien (zie Prins l. c.) en zijn de afzonderlijke gevallen beter te begrijpen, ook is er een grondslag gegeven, waarop wij met grootere zekerheid onze onderzoekingen kunnen vervolgen.

Deze zullen zich met het oog op de verdere opheldering in twee richtingen moeten bewegen.

1e. Moet worden nagegaan, gelijk reeds in enkele gevallen gedaan is (l. c.), hoe of de snelheidsverandering met de verschuiving in het dissociatie-gebied van katalysator en geactiveerde bindingen samenhangt.

Hieraan laten zich vastknoopen systematische onderzoekingen omtrent de meest geschikte katalysatoren voor bepaalde reacties.

(bijv. over metalen, die tegelijkertijd met N_2 en H_2 bij lage temperatuur [met het oog op de ammoniak-synthese] in een snel zich instellend dissociatie-evenwicht verkeeren;

of over carbonaten, die, met het oog op de ketonsynthese uit zuren volgens SABATIER en SENDERENS bij ongeveer 300° met die zuren onder dezelfde gunstige condities moeten zijn, enz.).

2e. Moeten die katalytische werkingen worden onderzocht, waarbij zeer geringe energie-verschuivingen in het spel zijn; hiertoe behooren in de eerste plaats de photokatalytische verschijnselen.

De eerste onderzoekingen gaan in de breedte, zij zullen meer direkt praktisch gevolg hebben; de tweede daarentegen gaan in de diepte, omdat het doel is nu de katalytische verschijnselen in hun laatsten schuilhoek aan te tasten.

Delft, Juni 1914.

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan van den Heer M. J. VAN UVEN: *„Foutenvereffening en bepaling van de nauwkeurigheid met behulp van vectoren."*

(Mede aangeboden door den Heer JAN DE VRIES).

Door L. VON SCHRUTKA [1]) en C. RODRIGUEZ [2]) is een methode gegeven om de foutenvereffening volgens de leer der kleinste kwadraten meetkundig in beeld te brengen en wel met behulp van bewerkingen met vectoren. RODRIGUEZ kiest evenwel voor 't geval er voorwaarden zijn gegeven een anderen weg, terwijl VON SCHRUTKA, die zich consequent van vectoren bedient, zich slechts bepaalt tot twee veranderlijken en één voorwaardevergelijking.

Het is ons doel niet alleen hun methode uit te breiden tot het geval van een willekeurig aantal (N) veranderlijken en een eveneens willekeurig aantal (r) voorwaarden, maar om tevens langs dezen weg *de gewichten der onbekenden* af te leiden.

I. Gegeven zijn N grootheden $x, y, z, \ldots$ die bepaald moeten worden uit n waarnemingsvergelijkingen

$$a_i x + b_i y + c_i z + \ldots + m_i = 0 \qquad i = 1, \ldots n.$$

Deze vergelijkingen hebben resp. de gewichten g_i, en zijn dus gelijkwaardig met de vergelijkingen

$$a_i \sqrt{g_i} . x + b_i \sqrt{g_i} . y + c_i \sqrt{g_i} . z + \ldots + m_i \sqrt{g_i} = 0 \qquad i = 1, \ldots n,$$

die alle het gewicht 1 hebben.

---

1) L. VON SCHRUTKA, Eine vektoranalytische Interpretation der Formeln der Ausgleichungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Archiv der Mathemathik und Pysik. 3, Reihe, Bd. 21, (1913), p. 293.

2) C. RODRIGUEZ, La compensacion de los Errores desde al punto de visto geo metrico. Mexico, Soc. Cient. „Antonio Alzate", vol. 33 (1913—1914), p. 57.

We voeren nu in

$$\alpha_i = \frac{a_i \sqrt{g_i}}{\sqrt{[g_i a_i^2]}}, \quad \beta_i = \frac{b_i \sqrt{g_i}}{\sqrt{[g_i b_i^2]}}, \quad \gamma_i = \frac{c_i \sqrt{g_i}}{\sqrt{[g_i c_i^2]}}, \ldots \mu_i = \frac{m_i \sqrt{g_i}}{\sqrt{[g_i m_i^2]}};$$

$$A = x \sqrt{[g_i a_i^2]}, \quad B = y \sqrt{[g_i b_i^2]}, \quad C = z \sqrt{[g_i c_i^2]}, \ldots M = \sqrt{[g_i m_i^2]}$$

$$A_i = A\alpha_i = a_i \sqrt{g_i} \cdot x, \quad B_i = B\beta_i = b_i \sqrt{g_i} \cdot y, \quad C_i = C\gamma_i = c_i \sqrt{g_i} \cdot z, \ldots$$

$$\ldots M_i = M\mu_i = m_i \sqrt{g_i},$$

waarbij [ ] beteekent: sommatie over i van 1 tot n.

De waarnemingsvergelijkingen komen nu in den vorm

$$A_i + B_i + C_i + \ldots M_i = 0 \qquad i = 1, \ldots n$$

We vatten thans $A_i, B_i, C_i, \ldots M_i$ op als de componenten van de vectoren $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, .. $\mathfrak{M}$ volgens de assen van een n-dimensionaal rechthoekig coördinaatstelsel. De tensoren zijn dan resp. $A, B, C, \ldots M$, terwijl $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \ldots \mu_i$ de richtingscosinussen aanwijzen.

Het samenstel van de n waarnemingsvergelijkingen kan nu samengevat worden in de eene vectorvergelijking

$$\mathfrak{A} + \mathfrak{B} + \mathfrak{C} + \ldots + \mathfrak{M} = 0,$$

welke uitdrukt, dat de vectoren $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots \mathfrak{M}$ een gesloten veelhoek moeten vormen. Daar de coëfficienten $a_i, b_i, c_i, \ldots$ en de gewichten g_i gegeven zijn, zijn de eenheidsvectoren $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}, \ldots$ der vectoren $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ bepaald. De vectorvergelijking eischt dus, dat $\mathfrak{M}$ kan worden ontbonden volgens de N richtingen $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}, \ldots$, m. a. w. dat $\mathfrak{M}$ ligt in de ruimte R_N van N-afmetingen, die door de vectoren $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}, \ldots$ bepaald is, en die we de *onbekendenruimte* zullen noemen.

Tengevolge van de waarnemingsfouten is aan deze voorwaarde *niet* voldaan. De meest aannemelijke verbeterde waarde voor $\mathfrak{M}$ is de projectie van $\mathfrak{M}$ op de onbekendenruimte R_N.

Noemen we $\mathfrak{K}$ (tensor K, richtingscos. $\varkappa_i$, compon. K_i) den projecteerenden vector, dan geldt in werkelijkheid

$$\mathfrak{A} + \mathfrak{B} + \mathfrak{C} + \ldots + \mathfrak{M} = \mathfrak{K}.$$

Omdat $\mathfrak{K}$ loodrecht staat op $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$, hebben we

$$(\mathfrak{A}, \mathfrak{K}) = 0, \qquad (\mathfrak{B}, \mathfrak{K}) = 0, \qquad (\mathfrak{C}, \mathfrak{K}) = 0 \text{ enz.}$$

of

$$[\alpha_i K_i] = 0, \qquad [\beta_i K_i] = 0, \qquad [\gamma_i K_i] = 0, \text{ enz.}$$

of, aangezien

$$K_i = A_i + B_i + C_i + \ldots + M_i = \alpha_i A + \beta_i B + \gamma_i C + \ldots + M_i,$$

$$[\alpha_i^2] A + [\alpha_i \beta_i] B + [\alpha_i \gamma_i] C + \ldots + [\alpha_i M_i] = 0,$$

$$[\beta_i \alpha_i] A + [\beta_i^2] B + [\beta_i \gamma_i] C + \ldots + [\beta_i M_i] = 0,$$

$$[\gamma_i \alpha_i] A + [\gamma_i \beta_i] B + [\gamma_i^2] C + \ldots + [\gamma_i M_i] = 0,$$

. . . .

Door deze vergelijkingen resp. met $\sqrt{[g_i a_i^2]}$, $\sqrt{[g_i b_i^2]}$, $\sqrt{[g_i c_i^2]}$, ... te vermenigvuldigen komen we tot de *normaalvergelijkingen*

$$[g_i a_i^2]\, x + [g_i a_i b_i]\, y + [g_i a_i c_i]\, z + \ldots + [g_i a_i m_i] = 0,$$
$$[g_i b_i a_i]\, x + [g_i b_i^2]\, y + [g_i b_i c_i]\, z + \ldots + [g_i b_i m_i] = 0,$$
$$[g_i c_i a_i]\, x + [g_i c_i b_i]\, y + [g_i c_i^2]\, z + \ldots + [g_i c_i m_i] = 0,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

II. We gaan na deze, ook door VON SCHRUTKA en RODRIGUEZ gegeven ontwikkelingen over tot de bepaling van de *gewichten* der onbekenden.

Hiervoor hebben we te bedenken, dat alle grootheden M_i het gewicht 1, dus gelijke middelbare fout ε hebben. Hieruit volgt, dat de projectie van $\mathfrak{M}$ op elke willekeurige lijn dezelfde middelbare fout ε heeft.

We moeten den invloed onderzoeken, die een verandering van $\mathfrak{M}$ op $\mathfrak{A}$ heeft, wanneer de andere onbekenden $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ dien invloed *niet* ondergaan.

Een verandering van $\mathfrak{M}$, waarbij het voetpunt van den projecteerenden vector $\mathfrak{K}$ op R_N op zijn plaats blijft, heeft geen uitwerking op eenigen vector $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ We hebben dus alleen te maken met een verandering van de projectie $\mathfrak{M}'$ van $\mathfrak{M}$ op R_N. Zal deze verandering de vectoren $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ ongemoeid laten, dan moet het voetpunt zich bewegen in een richting $\mathfrak{s}$, die loodrecht staat op $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ en die, aangezien ze in R_N ligt, ook loodrecht staat op $\mathfrak{K}$.

Zijn σ_i de richtingscosinussen van $\mathfrak{s}$, dan kunnen we de vergelijking

$$(\mathfrak{A}, \mathfrak{s}) + (\mathfrak{M}, \mathfrak{s}) = 0,$$

die ontstaat door de waarnemingsvergelijking scalair met $\mathfrak{s}$ te vermenigvuldigen, brengen in den vorm

$$A\, [a_i \sigma_i] = -M_s$$

waarbij M_s de projectie van $\mathfrak{M}$ op $\mathfrak{s}$ aanduidt.

Daar M_s de middelbare fout ε heeft, geldt voor de middelbare fout ε_A van A,

$$\varepsilon_A = \frac{\varepsilon}{[a_i \sigma_i]},$$

zoodat

$$g_A = [a_i \sigma_i]^2.$$

De vector $\mathfrak{s}$, die in R_N ligt, kan ontbonden worden volgens $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}, \ldots$ Zijn componenten in die richtingen $X, Y, Z, \ldots$ noemende, vinden we

$$\mathfrak{s} = X\mathfrak{a} + Y\mathfrak{b} + Z\mathfrak{c} + \ldots,$$

of

$$\sigma_i = X\alpha_i + Y\beta_i + Z\gamma_i + \ldots$$

Daar σ loodrecht staat op B, C,..., zoodat $[\beta_i \sigma_i] = 0$, $[\gamma_i \sigma_i] = 0$,..., hebben we

$$1 = [\sigma_i^2] = X [\alpha_i \sigma_i]$$

of

$$X = \frac{1}{[\alpha_i \sigma_i]}.$$

De vergelijkingen

$$[\alpha_i \sigma_i] = \frac{1}{X}, \quad [\beta_i \sigma_i] = 0, \quad [\gamma_i \sigma_i] = 0, \ldots$$

waarvoor we ook kunnen schrijven

$$\begin{aligned}
[\alpha_i^2]\ X + [\alpha_i \beta_i]\ Y + [\alpha_i \gamma_i]\ Z + \ldots &= \frac{1}{X}, \\
[\beta_i \alpha_i]\ X + [\beta_i^2]\ Y + [\beta_i \gamma_i]\ Z + \ldots &= 0, \\
[\gamma_i \alpha_i]\ X + [\gamma_i \beta_i]\ Y + [\gamma_i^2]\ Z + \ldots &= 0, \\
\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots
\end{aligned}$$

of

$$\begin{aligned}
[\alpha_i^2]\ X^2 + [\alpha_i \beta_i]\ XY + [\alpha_i \gamma_i]\ XZ + \ldots - 1 &= 0, \\
[\beta_i \alpha_i]\ X^2 + [\beta_i^2]\ XY + [\beta_i \gamma_i]\ XZ + \ldots + 0 &= 0, \\
[\gamma_i \alpha_i]\ X^2 + [\gamma_i \beta_i]\ XY + [\gamma_i^2]\ XZ + \ldots + 0 &= 0, \\
\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots
\end{aligned}$$

leveren voor de eerste onbekende X^2

$$X^2 = \frac{1}{[\alpha_i \sigma_i]^2} = \frac{\varepsilon_A^2}{\varepsilon^2} = \frac{1}{g_A}.$$

De omgekeerde waarde van 't gewicht van A wordt dus blijkbaar gevonden als eerste onbekende uit de „gewijzigde normaalvergelijkingen".

Stellen we nog

$$X = \xi \sqrt{[g_i a_i^2]}, \quad Y = \eta \sqrt{[g_i b_i^2]}, \quad Z = \zeta \sqrt{[g_i c_i^2]}, \ldots$$

dan gaan de „gewijzigde normaalvergelijkingen" over in

$$\begin{aligned}
[g_i a_i^2]\ \xi^2 + [g_i a_i b_i]\ \xi\eta + [g_i a_i c_i]\ \xi\zeta + \ldots - 1 &= 0, \\
[g_i b_i a_i]\ \xi^2 + [g_i b_i^2]\ \xi\eta + [g_i b_i c_i]\ \xi\zeta + \ldots + 0 &= 0, \\
[g_i c_i a_i]\ \xi^2 + [g_i c_i b_i]\ \xi\eta + [g_i c_i^2]\ \xi\zeta + \ldots + 0 &= 0, \\
\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots
\end{aligned}$$

Nu volgt uit $A = x \sqrt{[g_i a_i^2]}$ nog

$$\varepsilon_A = \varepsilon_x \sqrt{[g_i a_i^2]},$$

Derhalve komt er

$$\frac{1}{g_x} = \frac{\varepsilon_x^2}{\varepsilon^2} = \frac{1}{[g_i a_i^2]} \times \frac{\varepsilon_A^2}{\varepsilon^2} = \frac{X^2}{[g_i a_i^2]} = \xi^2,$$

waarmee de bekende stelling omtrent het gewicht der onbekenden teruggevonden is.

Voorbeeld: 3 waarnemingsvergelijkingen met 2 onbekenden.

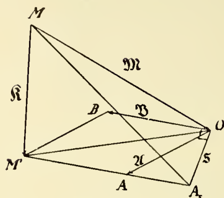


Fig. 1.

De eenheidsvectoren 𝔞 en 𝔟 bepalen een vlak R_2. Op dit vlak wordt het uiteinde M van $-𝔐 = OM$ geprojecteerd in het punt M'. OM' wordt ontbonden volgens 𝔞 en 𝔟 in de componenten $OA = 𝔄$ en $OB = 𝔅$. De lengten van deze lijnen stellen de waarschijnlijkste waarden der onbekenden A en B voor. In 't vlak R_2 (𝔄, 𝔅) wordt de vector 𝔰 loodrecht op 𝔅 aangebracht. Op dezen vector hebben $OM = -𝔐$ en $OA = 𝔄$ dezelfde projectie $OA_s = M_s$. Deze lijn M_s heeft de middelbare fout ε; de onbekende A, d. i. de lijn OA heeft dus de middelbare fout $\varepsilon_A = \frac{\varepsilon}{\cos AOA_s}$.

III. We onderstellen thans, dat er naast de n waarnemingsvergelijkingen nog ν *lineaire* voorwaarden zijn gegeven, nl.:

$$a_{n+j}x + b_{n+j}y + c_{n+j}z + \dots + m_{n+j} = 0 \quad (j = ', \dots \nu).$$

Ter wille van de regelmaat in de schrijfwijze zullen we ook aan deze vergelijkingen factoren g_{n+j} geven (welke later uit de rekening verdwijnen).

We werken dus eigenlijk met

$$a_{n+j}\sqrt{g_{n+j}}.x + b_{n+j}\sqrt{g_{n+j}}.y + c_{n+j}\sqrt{g_{n+j}}.z + \dots + m_{n+j}\sqrt{g_{n+j}} = 0 (j=1,. \nu).$$

Spreken we af, dat nu $[i]$ de beteekenis heeft van een sommatie over i van 1 tot $n+\nu$, dan kunnen we met behoud van de hierboven gebruikte notatie 𝔄, 𝔅, ℭ, ..., 𝔐 opvatten als vectoren in een ruimte van $n+\nu$ afmetingen.

Aan de vectorvergelijking

$$𝔄 + 𝔅 + ℭ + \dots + 𝔐 = 0$$

is ook hier niet voldaan wegens de waarnemingsfouten. De laatste ν componentenvergelijkingen $(n+1) \dots (n+\nu)$ zijn nu echter *strikt* geldig.

Stellen we dus weer

$$𝔄 + 𝔅 + ℭ + . \ . + 𝔐 = 𝔎$$

dan moeten de ν projecties $K_{n+1}, .. K_{n+\nu}$ van 𝔎 nul zijn, waaruit volgt

$$\varkappa_{n+j} = 0 \quad (j = 1, .. \nu).$$

De vector 𝔎 staat dus loodrecht op de „voorwaardenruimte" R_ν der coördinaatassen x_{n+j} $(j=1, .. \nu)$ en kan dus in het algemeen niet

meer loodrecht op de „onbekendenruimte" $R_N(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, ..)$ aangenomen worden. $\mathfrak{K}$ ligt in de n-dimensionale ruimte R'_n $x_{n+j}=M_{n+j}$ $(j=1, . \nu)$, die evenwijdig is aan de „waarnemingsruimte" R_n der assen x_h $(h=1, .. n)$.

De parallelruimte R'_n snijdt de onbekendenruimte R_N volgens een lineaire ruimte van $N+n-(n+\nu)=N-\nu$ afmetingen, welke we aanduiden door $\varrho'_{N-\nu}$. Deze laatste is evenwijdig met de doorsnijdingsruimte $\varrho_{N-\nu}$ van de waarnemingsruimte R_n met de onbekendenruimte R_N.

We gaan nu het in R'_n gelegen uiteinde van $\mathfrak{M}$ *in deze ruimte* projecteeren op de snijruimte $\varrho'_{N-\nu}$. De projecteerende vector zal nu de „correctievector" $\mathfrak{K}$ zijn.

Brengen we $\mathfrak{K}$ over naar den oorsprong in den vector OP, dan zal OP loodrecht staan op de doorsnijdingsruimte $\varrho_{N-\nu}$.

We construeeren nu de normaalruimte van $\varrho_{N-\nu}$ die door den oorsprong O gaat. Deze ruimte heeft $n+\nu-(N-\nu)=n+2\nu-N$ afmetingen. Ze bevat de voorwaardenruimte R_ν (als normaalruimte van R_n), verder de lijn OP en eveneens de normaalruimte van $n+\nu-N$ afmetingen, die men uit P op de onbekendenruimte kan neerlaten. Deze laatste ruimte ligt derhalve met R_ν samen in een ruimte van $n+2\nu-N$ afmetingen en snijdt R_ν zoodoende volgens een ruimte van $(n+\nu-N)+\nu-(n+2\nu-N)=0$ afmetingen, dus in een *punt*. Dit punt, Q, ligt bijgevolg op zijn beurt zoowel in R_ν als in de uit P op R_N neergelaten normaalruimte, waaruit o.a. volgt, dat PQ loodrecht staat op alle lijnen van R_N, in 't bijzonder op de vectoren $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ Projecteeren we dus OP en OQ op $\mathfrak{A}$, dan zijn die projecties gelijk. Hetzelfde geldt ten aanzien van de projecties op $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, ..$ enz.

Stellen we OQ voor door den vector $\mathfrak{K}'(K', \varkappa_i', K_i')$, dan geldt, omdat $\mathfrak{K}'$ in R_ν ligt,

$$K_h'=0 \text{ en } \varkappa_h'=0. \ (h=1,...n)$$

Uit

$$(\mathfrak{K},\mathfrak{A})=(\mathfrak{K}',\mathfrak{A}),\ (\mathfrak{K},\mathfrak{B})=(\mathfrak{K}',\mathfrak{B}),\ (\mathfrak{K},\mathfrak{C})=(\mathfrak{K}',\mathfrak{C}), ..$$

volgt

$$K[\varkappa_i\alpha_i]=K'[\varkappa_i'\alpha_i],\ K[\varkappa_i\beta_i]=K'[\varkappa_i'\beta_i],\ K[\varkappa_i\gamma_i]=K'[\varkappa_i'\gamma_i], \ldots$$

Daar $\varkappa_{n+j}=0$ voor $j=1, \ldots \nu$, strekt zich de som $[\varkappa_i\alpha_i]$ slechts uit van 1 tot n, derhalve $[\varkappa_i\alpha_i]=\sum_1^n \varkappa_h\alpha_h=[\varkappa_h\alpha_h]'$; en aangezien $\varkappa_h'=0$ voor $h=1, .. n$, strekt zich de som $[\varkappa_i'\alpha_i]$ slechts uit van $n+1$ tot $n+\nu$, zoodat $[\varkappa_i'\alpha_i]=\sum_1^\nu \varkappa_{n+j}'\alpha_{n+j}=[\varkappa_{n+j}'\alpha_{n+j}]''$. Hier

en in 't volgende zal door $[_h]'$ een som over h van 1 tot n en door $[_{n+j}]''$ een som over j van 1 tot ν aangeduid worden.

We kunnen dus schrijven

$$[\alpha_h K_h]' = [\alpha_{n+j} K_{n+j}']'',$$

of, daar

$$K_h = A_h + B_h + C_h + \ldots + M_h = \alpha_h A + \beta_h B + \gamma_h C + \ldots + M_h,$$

$$[\alpha_h^2]'A + [\alpha_h\beta_h]'B + [\alpha_h\gamma_h]'C + \ldots + [\alpha_h M_h]' = [\alpha_{n+j} K_{n+j}']'',$$
$$[\beta_h\alpha_h]'A + [\beta_h^2]'B + [\beta_h\gamma_h]'C + \ldots + [\beta_h M_h]' = [\beta_{n+j} K_{n+j}']'',$$
$$[\gamma_h\alpha_h]'A + [\gamma_h\beta_h]'B + [\gamma_h^2]'C + \ldots + [\gamma_h M_h]' = [\gamma_{n+j} K_{n+j}']'',$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\ldots\ldots\ldots$$

Stellen we nog

$$\alpha_{n+j} = \alpha_j',\ \beta_{n+j} = \beta_j',\ \gamma_{n+j} = \gamma_j', \ldots K_{n+j}' = -Q_j,\ M_{n+j} = M_j',\ m_{n+j} = m_j',$$

dan komt er

$$[\alpha_h^2]'A + [\alpha_h\beta_h]'B + [\alpha_h\gamma_h]'C + \ldots + [\alpha_h M_h]' + [\alpha_j' Q_j]'' = 0,$$
$$[\beta_h\alpha_h]'A + [\beta_h^2]'B + [\beta_h\gamma_h]'C + \ldots + [\beta_h M_h]' + [\beta_j' Q_j]'' = 0,$$
$$[\gamma_h\alpha_h]'A + [\gamma_h\beta_h]'B + [\gamma_h^2]'C + \ldots + [\gamma_h M_h]' + [\gamma_j' Q_j]'' = 0.$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Door invoering van

$$a_j' = a_{n+j} = \frac{\alpha_j' \sqrt{[g_i a_i^2]}}{\sqrt{g_{n+j}}},\quad b_j' = b_{n+j} = \frac{\beta_j' \sqrt{[g_i b_i^2]}}{\sqrt{g_{n+j}}},$$

$$c_j' = c_{n+j} = \frac{\gamma_j' \sqrt{[g_i c_i^2]}}{\sqrt{g_{n+j}}}, \ldots, q_j = Q_j \sqrt{g_{n+j}}$$

krijgen we, na vermenigvuldiging resp. met $\sqrt{[g_i a_i^2]}, \sqrt{[g_i b_i^2]}, \sqrt{[g_i c_i^2]}, \ldots$

$$[g_h a_h^2]'x + [g_h a_h b_h]'y + [g_h a_h c_h]'z + \ldots + [g_h a_h m_h]' + [a_j' q_j]'' = 0,$$
$$[g_h b_h a_h]'x + [g_h b_h^2]'y + [g_h b_h c_h]'z + \ldots + [g_h b_h m_h]' + [b_j' q_j]'' = 0,$$
$$[g_h c_h a_h]'x + [g_h c_h b_h]'y + [g_h c_h^2]'z + \ldots + [g_h c_h m_h]' + [c_j' q_j]'' = 0,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

welke N vergelijkingen met de ν voorwaarden

$$a_j'x + b_j'y + c_j'z + \ldots + m_j' = 0$$

dienen ter bepaling van de N onbekenden $x, y, z, \ldots$ en de ν hulpgrootheden q_j.

IV. Ten einde hier het gewicht van $x, y, z, \ldots$, d.i. van $A, B, C, \ldots$ te bepalen, hebben we den invloed te onderzoeken, die $\mathfrak{A}$ ondervindt van een verandering van $\mathfrak{M}$, wanneer $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ ongerept blijven.

Een verandering van $\mathfrak{M}$ heeft dan alleen uitwerking op $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ wanneer het voetpunt van $\mathfrak{K}$ op de doorsnijdingsruimte $\varrho'_{N-\nu}$ zich verplaatst. Houdt men het voetpunt vast, dan kan $\mathfrak{K}$ zich nog vrij bewegen in de ruimte S, die de normaalruimte op $\varrho'_{N-\nu}$ (van $n + 2\nu - N$ afmetingen) met de parallelruimte R'_n gemeen heeft.

De ruimte S heeft blijkbaar $(n+2\nu-N)+n-(n+\nu)=n+\nu-N$ afmetingen. Een component van $\mathfrak{M}$ in deze ruimte heeft *geen effect* op de vectoren $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ Opdat een component van $\mathfrak{M}$ eenige uitwerking op $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ hebbe, moet ze gelegen zijn in de normaalruimte van S, welke normaalruimte S'_N $n+\nu-(n+\nu-N)=N$ afmetingen heeft. Verplaatsen we die normaalruimte S'_N naar O, dan bevat ze zoowel R_ν als $\varrho_{N-\nu}$ (snijruimte van R_N en R_n).

Opdat nu de wijziging van $\mathfrak{M}$ uitsluitend invloed hebbe op $\mathfrak{A}$, moet de component van $\mathfrak{M}$ die deze wijziging ondergaat, loodrecht staan op $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$

Het resultaat van onze beschouwingen is dus, dat we die richting $\mathfrak{s}$ moeten hebben, die ligt in S'_N en loodrecht staat op $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ De vectoren $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ bepalen samen een ruimte van $N-1$ afmetingen. De vector $\mathfrak{s}$ moet liggen in haar normaalruimte, welke $n+\nu-N+1$ afmetingen heeft. Deze normaalruimte snijdt S'_N in een ruimte van $(n+\nu-N+1)+N-(n+\nu)=1$ afmeting, dus volgens een rechte lijn. Er is dus altijd *één en slechts één* lijn $\mathfrak{s}$ die aan de gestelde voorwaarden voldoet.

Daar $\mathfrak{s}$ in S'_N ligt, d.w.z. in de ruimte die R_ν met $\varrho_{N-\nu}$ verbindt, zal de projectie $\mathfrak{t}$ van $\mathfrak{s}$ op R_n in $\varrho_{N-\nu}$ vallen.

Nu geldt voor de richtingscosinussen τ_i van de projectie $\mathfrak{t}$ van $\mathfrak{s}$ (σ_i) op R_n:

$$\tau_h=\frac{\sigma_h}{\sqrt{[\sigma_h^2]'}}\,(h=1,\ldots n)\,;\quad \tau_{n+j}=0\quad (j=1,\ldots,\nu).$$

Daar $\mathfrak{t}$ als lijn van $\varrho_{N-\nu}$ ook ligt in de onbekendenruimte R_N en bijgevolg ontbonden kan worden volgens $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$, hebben we

$$\tau_h=P\alpha_h+Q\beta_h+R\gamma_h+\ldots,\qquad (h=1,\ldots n)$$
$$\tau_{n+j}=P\alpha_{n+j}+Q\beta_{n+j}+R\gamma_{n+j}+\ldots=0.\qquad (j=1,\ldots \nu)$$

Stellen we nu

$$P\sqrt{[\sigma_h^2]'}=P'\quad,\quad Q\sqrt{[\sigma_h^2]'}=Q'\quad,\quad R\sqrt{[\sigma_h^2]'}=R',\ldots$$

dan krijgen we:

$$\alpha_h P'+\beta_h Q'+\gamma_h R'+\ldots\qquad=\sigma_h\,,\quad (h=1,\ldots n)$$
$$\alpha_{n+j}P'+\beta_{n+j}Q'+\gamma_{n+j}R'+\ldots=0\,,\quad (j=1,\ldots \nu)$$

terwijl nog, omdat $\mathfrak{s}$ loodrecht staat op $\mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$, voldaan is aan

$$[\beta_i\sigma_i]=0\,,\qquad [\gamma_i\sigma_i]=0\ \ldots\qquad [\sigma_i^2]=1\,.$$

We hebben zoodoende bij elkaar $n+\nu+N$ vergelijkingen, ter bepaling van de $n+\nu$ onbekenden $\sigma_i\ (i=1,\ldots n+\nu)$ en de N onbekenden $P', Q', R', \ldots$.

Daar S'_N loodrecht staat op $\mathfrak{K}$, staat ook $\mathfrak{s}$ loodrecht op $\mathfrak{K}$. Door de vergelijking

$$\mathfrak{A} + \mathfrak{B} + \mathfrak{C} + \ldots + \mathfrak{M} = \mathfrak{R}$$

scalair met $\mathfrak{s}$ te vermenigvuldigen houden we derhalve over

$$(\mathfrak{A}, \mathfrak{s}) + (\mathfrak{M}, \mathfrak{s}) = 0$$

of

$$A\,[\alpha_i\sigma_i] = -\,M_s$$

Om de middelbare fout van M_s te bepalen, merken we op, dat onder alle lijnen door O in R_n $\mathfrak{t}$ diegene is, die met $\mathfrak{s}$ den kleinsten hoek maakt. De fout van M_s is dus 't meest afhankelijk van de fout in den component M_t van $\mathfrak{M}$ in de richting $\mathfrak{t}$. We kunnen daarom schrijven

$$m.f.\ van\ M_s = m\ f.\ van\ M_t \times cos\,(\mathfrak{s}, \mathfrak{t}) = \varepsilon\ cos\,(\mathfrak{s}, \mathfrak{t})$$

of

$$\varepsilon_s = \varepsilon\,[\sigma_i\tau_i] = \varepsilon\left[\sigma_h \cdot \frac{\sigma_h}{\sqrt{[\sigma_h^2]'}}\right]' = \varepsilon\sqrt{[\sigma_h^2]'}.$$

zoodat

$$\varepsilon_A = \frac{\varepsilon_s}{[\alpha_i\sigma_i]} = \frac{\sqrt{[\sigma_h^2]'}}{[\alpha_i\sigma_i]}\,\varepsilon\,.$$

Daar

$$M_s = M_t\,[\sigma_i\tau_i] = [M_h\tau_h]' \cdot [\sigma_i\tau_i] = \left[M_h\,\frac{\sigma_h}{\sqrt{[\sigma_h^2]'}}\right]' \cdot \sqrt{[\sigma_h^2]'} = [M_h\sigma_h]',$$

hebben we

$$A = -\,\frac{M_s}{[\alpha_i\sigma_i]} = -\left[\frac{\sigma_h}{[\alpha_i\sigma_i]} \cdot M_h\right]'$$

of

$$\frac{\sigma_h}{[\alpha_i\sigma_i]} = p_h$$

stellende,

$$A = -\,[p_hM_h]'.$$

$$\frac{1}{g_A} = \frac{\varepsilon_A^2}{\varepsilon^2} = \frac{[\sigma_h^2]'}{[\alpha_i\sigma_i]^2} = [p_h^2]'.$$

Door invoering van

$$X = \frac{P'}{[\alpha_i\sigma_i]}\,,\ Y = \frac{Q'}{[\alpha_i\sigma_i]}\,,\ Z = \frac{R'}{[\alpha_i\sigma_i]}\,, \ldots;\ p_{n+j} = \frac{\sigma_{n+j}}{[\alpha_i\sigma_i]}\ (j = 1,\ldots\nu)$$

komen we tot

$$\alpha_hX + \beta_hY + \gamma_hZ + \ldots = p_h \qquad (h = 1,\ldots n)$$

$$\alpha_{n+j}X + \beta_{n+j}Y + \gamma_{n+j}Z + \ldots = 0 \qquad (j = 1,\ldots\nu)$$

$$[\alpha_ip_i] = 1\quad,\quad [\beta_ip_i] = 0\quad,\quad [\gamma_ip_i] = 0\ ,\ldots$$

Uit deze $n + \nu + N$ vergelijkingen kunnen we de $n + \nu$ onbekenden p_i $(i = 1 \ldots n + \nu)$ en de N hulpgrootheden $X, Y, Z,\ldots$ oplossen.

De gezochte grootheid $\frac{1}{g_A} = [p_h^2]'$ vinden we ook als volgt:

$$\frac{1}{g_A} = [p_h^2]' = [p_h(\alpha_h X + \beta_h Y + \gamma_h Z + \ldots)]' = X[p_h\alpha_h]' + Y[p_h\beta_h]' + Z[p_h\gamma_h]' + \ldots =$$
$$= X - X\,[p_{n+j}\alpha_{n+j}]'' - Y\,[p_{n+j}\beta_{n+j}]'' - Z\,[p_{n+j}\gamma_{n+j}]'' \ldots$$
$$= X - [p_{n+j}(\alpha_{n+j}X + \beta_{n+j}Y + \gamma_{n+j}Z + \ldots)]''$$
$$= X.$$

Willen we terugkeeren tot de oorspronkelijke onbekenden $x, y, z, \ldots$, dan leiden we uit

$$x = \frac{A}{\sqrt{[g_i a_i^2]}}$$

allereerst af

$$\varepsilon_x = \frac{\varepsilon_A}{\sqrt{[g_i a_i^2]}}$$

en

$$\frac{1}{g_x} = \frac{\varepsilon_x^2}{\varepsilon^2} = \frac{[p_h^2]'}{[g_i a_i^2]}.$$

Vervolgens stellen we

$$p_h = k_h \frac{\sqrt{[g_i a_i^2]}}{\sqrt{g_h}}, \qquad p_{n+j} = k_{n+j} \frac{\sqrt{[g_i a_i^2]}}{\sqrt{g_{n+j}}}$$
$$X = \xi\,[g_i a_i^2], \qquad Y = \eta\,[g_i b_i^2], \qquad Z = \zeta\,[g_i c_i^2], \ldots$$

Daardoor gaan de $n + \nu + N$ vergelijkingen over in

$$a_h\,\xi + b_h\,\eta + c_h\,\zeta + \ldots = \frac{k_h}{g_h}, \qquad (h = 1, \ldots n)$$
$$a_{n+j}\,\xi + b_{n+j}\eta + c_{n+j}\zeta + \ldots = 0\,, \qquad (j = 1, \ldots \nu)$$
$$[a_i k_i] = 1, \qquad [b_i k_i] = 0, \qquad [c_i k_i] = 0, \ldots,$$

waaruit volgt

$$\frac{1}{g_x} = \left[\frac{k_h^2}{g_h}\right]' = \xi.$$

Voorbeeld: 2 waarnemingsvergelijkingen, met 2 onbekenden en 1 voorwaarde. De eenheidsvectoren $\mathfrak{a}$ en $\mathfrak{b}$ bepalen een vlak $R_N\,(N{=}2)$, het onbekendenvlak. Dit vlak snijdt het waarnemingsvlak $R_n\,(n{=}2)$ volgens de lijn $\varrho_{N-\nu}\,(N - \nu = 1)$, welke derhalve samenvalt met de lijn $\mathfrak{r}$. De lijn OP staat in het vlak R_n loodrecht op $\varrho_{N-\nu}\,(\mathfrak{r})$. Door het uiteinde M van den vector $\mathfrak{M}$ wordt een lijn getrokken evenwijdig aan OP; deze snijdt het onbekendenvlak R_N in M'. De vector $MM' =\!/\!/\!= PO$ is de correctievector $\mathfrak{K}$. OM' wordt ontbonden volgens $\mathfrak{a}$ en $\mathfrak{b}$ in de componenten $OA = \mathfrak{A}$ en $OB = \mathfrak{B}$. De lengte van deze lijnen stellen de waarschijnlijkste waarden der onbekenden A en B voor.

De lijn PQ staat loodrecht op het vlak R_N en ontmoet de in O op R_n opgerichte normaal R (voorwaardelijn) in het punt Q. De vector OQ heet $\mathfrak{K}'$.

De ruimte, die $\varrho_{N-\nu}$ met R_ν verbindt is hier het vlak S'_N. Het

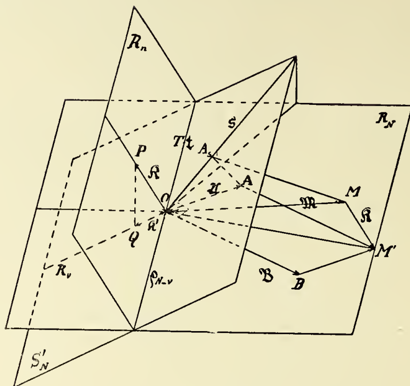


Fig. 2.

in O op $\mathfrak{B}$ opgerichte normaalvlak snijdt S'_N volgens de lijn $\mathfrak{s}$, die zoodoende loodrecht staat op $\mathfrak{B}$ en $\mathfrak{K}$. Derhalve worden A en M op $\mathfrak{s}$ in hetzelfde punt A_s geprojecteerd. Het normaalvlak $A\,A_s\,M$ van $\mathfrak{s}$ snijdt $\mathfrak{t}$ in een punt T, welks afstand tot O bedraagt M_t (met middelbare fout ε). De middelbare fout ε_s van A_s bedraagt dus

$\varepsilon_s = \varepsilon \cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{t})$ en die van A : $\varepsilon_A = \dfrac{\varepsilon_s}{\cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{a})} = \varepsilon \dfrac{\cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{t})}{\cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{a})}$.

V. De „fouten" van $M_1, M_2, .. M_n$ zijn resp. $K_1, K_2, .. K_n$. De som van hun kwadraten is $[K_h^2] = K^2$.

In het geval, dat er geen voorwaardevergelijkingen zijn, moet $\mathfrak{K}$ loodrecht staan op R_N; $\mathfrak{K}$ heeft dus een ruimte van $n-N$ afmetingen (de normaalruimte van R_N) tot zijn beschikking. Derhalve heeft $\mathfrak{K}$ $n-N$ componenten, die alle dezelfde middelbare waarde ε hebben. Zoodoende geldt

$$K^2 = (n-N) \times \varepsilon^2$$

dus

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{[K_i^2]}{n-N}}.$$

In het geval, dat er ν voorwaarden zijn, heeft $\mathfrak{K}$ de beschikking over de ruimte S van $n+\nu-N$ afmetingen. $\mathfrak{K}$ heeft hier dientengevolge $n+\nu-N$ componenten, welke alle de middelbare waarde ε hebben. Hier geldt dus

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{[K_h^2]'}{n+\nu-N}}.$$

Graadmeting. — „*Vergelijking van de bij de basismeting bij Stroe gebruikte meetstaaf met den Nederlandschen meter No.* 27, door H. G. v. d. Sande Bakhuyzen, N. Wildeboer en J. W. Diepperink".

In den zomer van 1913 is door de Rijks-Commissie van Graadmeting en Waterpassing, onder leiding van den Hoogleeraar H. J. Heuvelink, op den straatweg tusschen Apeldoorn en Amersfoort, in de nabijheid van de halte Stroe, ten dienste van de Rijksdriehoekmeting een basis van ongeveer 4320 meter gemeten.

De metingen zijn verricht met den basistoestel van de Service géographique de l'armée te Parijs, welke door bemiddeling van den directeur van dien geographischen dienst door de Fransche regeering aan de Rijks-Commissie ten gebruike was afgestaan.

De meetstaaf van dien toestel is eene H-vormige invarstaaf van 4 meter lengte, aan de uiteinden van zeer zuivere eindstrepen voorzien, terwijl daartusschen 3 tusschenstrepen zijn getrokken, welke de staaf in vier stukken *a*, *b*, *c* en *d*, elk een meter lang, verdeelen.

Vóór de basismeting hier te lande was de meetstaaf meermalen te Breteuil met den mètre international vergeleken, en het was hierbij gebleken dat, zooals met invarstaven vaak het geval is, de lengte langzame veranderingen had ondergaan; het was dus van belang die lengte kort vóór en kort na de basismeting opnieuw te bepalen. In April 1913 had dan ook eene vergelijking plaats te Breteuil, maar, daar de comparator aldaar eenige herstellingen moest ondergaan, kon die vergelijking in den herfst van 1913 niet herhaald worden; er werd toen besloten de meetstaaf hier met een der beide Nederlandsche platina-iridiummeters en wel met No. 27 te vergelijken, met behulp van den comparator, welke met den basistoestel door de Heeren Repsold & Zonen in 1867 voor de driehoeksmeting in Indië was geleverd, en thans in het geodesiegebouw te Delft is opgesteld.

Uit vorige metingen meende men te mogen afleiden dat met dezen comparator, vooral ten gevolge van de minder goede mikroskopen, geen voldoende nauwkeurigheid zou kunnen worden verkregen; er werd dus besloten bij de firma Zeiss te Jena twee nieuwe mikrometer-mikroskopen te bestellen, die in het najaar van 1913 werden geleverd, zoodat in December de comparator voor de vergelijkingen gereed was.

Wij zijn grooten dank verschuldigd aan den Heer Heuvelink, die alles voor de metingen in orde heeft laten brengen en gedurende

eenige weken den instrumentmaker en een lokaal van het geodesie-gebouw te onzer beschikking heeft gesteld, en verder aan de Commissie voor de bewaring der standaarden, die ons den meter 27 ten gebruike heeft afgestaan.

1. *Inrichting van den comparator.* Men vindt eene uitvoerige beschrijving van den comparator in het werk van Dr. J. A. C. Oudemans: die Triangulation von Java, erste Abteilung; wij kunnen dus hier met eene korte opgaaf omtrent de inrichting volstaan.

In eene houten kast, van binnen ruim 4 meter lang, bevindt zich een lange ijzeren wagen die op rails loodrecht op de lengterichting van de eene zijde van die kast naar de andere zijde kan bewogen worden. Op dien wagen worden evenwijdig aan elkander geplaatst de meetstaaf en de meter met welken men haar vergelijken wil, terwijl de meter met de doos, waarin hij geplaatst is, in de lengterichting over den wagen kan bewogen worden, en zoo tegenover de verschillende deelen *a*, *b*, *c* en *d* van de meetstaaf kan worden gesteld.

Verder bevindt zich in die houten kast een stevig ijzeren raam waaraan, op afstand van juist een meter, twee mikrometer-mikroskopen zijn bevestigd, en dat op rails, onafhankelijk van den wagen, boven de meetstaaf en den meter kan verschoven worden.

Men begint nu met den meter, tegenover het eerste stuk van de meetstaaf, evenwijdig aan en op gelijke hoogte als die meetstaaf te plaatsen, en den wagen, waarop beide rusten, zoover mogelijk in de dwarsrichting naar de eene zijde van de houten kast te verschuiven, tot hij stuit tegen een paar correctieschroeven. Men zal dan, als alles goed geregeld is, het mikroskoopraam op zijn rails zoo kunnen verplaatsen, dat de beide mikroskopen zich juist boven de eindstrepen van den meter of van het stuk *a* van de meetstaaf bevinden. Brengt men dan den wagen naar de andere zijde van de houten kast, waar hij eveneens tegen een paar schroeven stuit, dan zullen de mikroskopen juist gericht zijn boven de eindstrepen van het stuk *a* of van den meter.

Door in die beide standen met de mikrometers scherp op de eindstrepen van den meter en het stuk *a* in te stellen, verkrijgt men gemakkelijk het verschil in lengte van beide in mikrometerdeelen uitgedrukt. Door vervolgens den meter achtereenvolgens tegenover de stukken *b*, *c*, en *d* van de meetstaaf te plaatsen, en deze zelfde waarnemingen te herhalen, verkrijgt men de gegevens, waardoor de lengte van de meetstaaf in meters kan worden bepaald.

Teneinde de zekerheid te hebben, dat bij de achtereenvolgende metingen der stukken *a*, *b*, *c* en *d* telkens op dezelfde punten van de deelstrepen werd ingesteld, bevestigde men op het midden der

meetstaaf bij de tusschenstrepen kleine koperen plaatjes in het midden van een punt voorzien, die dus eene lijn bepaalden in de lengte over het midden van de meetstaaf getrokken. Men zorgde er nu voor dat de correctie-schroeven in de zijwanden van de houten kast, waartegen de wagen bij zijne dwarsbeweging stuitte, zóó gesteld waren, dat die puntjes juist kwamen onder de vaste horizontale draden in de beide mikrometers. Daar er voor gezorgd werd dat de bewegelijke mikrometerdraden evenwijdig waren aan de deelstrepen, heeft men geen invloed te vreezen van eene kleine afwijking van het punt waarop werd ingesteld.

2. *Mikroskopen.* De mikroskopen zijn op ons verzoek zoo geconstrueerd, dat aan de objectiefzijde de loop der stralen telecentrisch is; zij hebben eene 30-malige vergrooting en de verlichting der deelstreepen is niet zijdelingsch, maar centraal door middel van een prisma met totale reflectie, hetgeen in de mikroskoopbuis achter het objectief is geplaatst en de helft van het veld inneemt. Het licht van eene kleine electrische lamp valt door eene opening in de mikroskoopbuis op het matte uiteinde van het prisma, wordt dan door het prisma vertikaal naar beneden door het objectief teruggekaatst, valt op het spiegelend oppervlak van meter of meetstaaf en wordt zoo vertikaal in het mikroskoop teruggekaatst. Met eene electrische lamp van een paar kaarsen was de verlichting voortreffelijk, en vertoonden zich de deelstreepjes als zeer fijne zwarte lijntjes.

3. *Temperatuur.* Eene zaak van groot belang is de juiste bepaling van de temperatuur van meter en meetstaaf. Teneinde de temperatuur zoo min mogelijk te doen veranderen, trachtte men in de eerste plaats de temperatuur in de zaal zooveel mogelijk standvastig te houden. Daartoe werden de ramen met dikke gordijnen bedekt en werd de centrale verwarming van de zaal afgesloten. Daar door de vloer en de zijwanden slechts geringe warmtehoeveelheden werden uitgewisseld, veranderde de temperatuur niet veel, en steeg alleen een weinig door de aanwezigheid der waarnemers en het branden van een paar gaslampen.

Al de metalen deelen van den comparator waren van de buitenlucht afgesloten door hout en andere slecht geleidende stoffen, buiten welke alleen de oculairen der miskroskopen uitstaken; verder was de meetstaaf geheel ingesloten in eene dikke aluminium doos, en de meter in eene koperen doos; in beide waren alleen kleine openingen voor het aflezen van de deelstrepen en van de thermometers. De bescherming van den meter tegen de stralende warmte was minder doeltreffend dan die van de meetstaaf, zoodat bij de helft der metingen, bij welke zich de waarnemer bevond aan die zijde van

den comparator die het dichtst bij den meter was gelegen, het raadzaam werd geoordeeld, den buitenwand van den comparator nog te bedekken met eene laag slecht geleidende stoffen, waardoor grooter standvastigheid van temperatuur werd verkregen.

Ter bepaling van de temperatuur van meter en meetstaaf was op het horizontale vlak, waarop de deelstrepen zijn getrokken, bij den meter één thermometer A, bij den meetstaaf twee thermometers B en C gelegd, deze laatsten ongeveer een meter van ieder der uiteinden verwijderd. Daarenboven waren binnen de comparatorkast geplaatst een registreerthermometer D, twee thermometers E en F buiten op de aluminiumdoos ongeveer boven de thermometers B en C, en twee thermometers G en H aan de beide uiteinden van den comparator, die door met glas bedekte openingen aan de korte zijwanden werden afgelezen.

Over het algemeen waren de temperatuurbepalingen van dien aard, dat er alle reden bestaat om de aflezingen van de thermometers A, B en C werkelijk als de temperaturen van meter en meetstaaf aan te nemen.

4. *Programma der metingen.* Volgens afspraak werden de metingen verricht door de twee ingenieurs der Rijkscommissie voor graadmeting en waterpassing, N. Wildeboer en J. W. Dieperink en het lid dier commissie H. G. v. d. Sande Bakhuyzen. Ieder volbracht eene volledige serie van metingen. Door de Heeren Wildeboer en Dieperink werd eerst alles geregeld, zoodat 1° meter en meetstaaf onderling evenwijdig en gelijk in hoogte waren, 2° de mikrometerdraden evenwijdig waren aan de deelstrepen en met betrekking tot die deelstrepen geen parallaxe vertoonden, 3° bij de uiterste standen van den wagen de deelstrepen van den meter en van het stuk van de meetstaaf zich op de juiste plaatsen in het veld der mikroskopen vertoonden. Bij het stellen in hoogte van meter en meetstaaf, zoodat de mikrometerdraden met betrekking tot de deelstrepen geen parallaxe verrieden, werd steeds de regeling van één der waarnemers door een tweeden of derden gecontroleerd.

Nadat de wagen in een der uiterste standen was gebracht, en dus de mikroskopen gericht waren op de eindstrepen b.v. van den meter, stelde de waarnemer 2 maal achtereen de mikrometerdraden van het linker mikroskoop op de deelstreep, verrichtte daarna 4 instellingen aan het rechter mikroskoop en eindigde met 2 instellingen aan het linker mikroskoop. In het midden van deze 8 instellingen werd de thermometer van den meter afgelezen. De wagen werd nu in den anderen uitersten stand gebracht, zoodat nu het stuk a van de meetstaaf onder de mikroskopen kwam. Op gelijke wijze

als bij den meter, werden weer 8 instellingen aan de mikroskopen en aflezingen der thermometers verricht. Men keerde daarna tot den meter terug, en verrichtte zoo 7 onmiddellijk op elkander volgende stellen elk van 8 instellingen, beurtelings op den meter en het bepaalde stuk van de meetstaaf.

Zulk eene serie van waarnemingen, welke omstreeks 15 minuten duurde, zullen wij in het vervolg eene waarnemingsreeks noemen.

Achter elkander verrichtte elk der 3 waarnemers twee van deze gelijksoortige waarnemingsreeksen.

Na afloop van deze zes reeksen werd de meter in zijne doos omgelegd, zoodat het merk dat zich eerst aan de linkerkant vertoonde, nu rechts kwam te liggen en daarop werd, evenals bij den aanvang der metingen, de stand van den meter ten opzichte van de meetstaaf en ten opzichte van de mikroskopen geregeld. Daar bij deze omlegging en regeling de comparatorkast van boven moest geopend worden, was er in het temperatuursevenwicht eene storing ingetreden. Er werd dus 1 à $1^1/_2$ uur gewacht, eer men met nieuwe metingen aanving. Evenals in den eersten stand van den meter, werden in dien tweeden stand door elk der drie waarnemers twee waarnemingsreeksen volbracht.

Ter bepaling van de temperaturen in den comparator werden, bij den aanvang en bij het eind van de 6 reeksen in denzelfden stand van den meter, de thermometers *E*, *F*, *G* en *H* afgelezen. Deze aflezingen dienden alleen om na te gaan of in den comparator temperatuurstoringen waren ingetreden. Bij geen der reeksen, die voor de bepaling van de lengte der meetstaaf gebruikt zijn, was dit het geval; van de aflezingen der thermometers *E*, *F*, *G* en *H* is dus evenmin verder gebruik gemaakt als van de opteekeningen van den registreerthermometer.

Daar bij het opmaken der uitkomsten de verschillen der aflezingen van het rechtsche en linksche mikroskoop worden gebruikt, zal, als de beide eindstrepen, de mikrometerdraden en de optische beelden in de twee mikroskopen volkomen aan elkaar gelijk zijn, de invloed van eene persoonlijke instellingsfout in de uitkomsten verdwijnen. Die volkomen gelijkheid bestaat echter niet. De strepen zijn wel, zoover men zien kan, alle even fijn en zuiver, maar de afstand der mikrometerdraden is in het eene mikroskoop kleiner dan in het andere, zoodat het voorkomen van de deelstreep, als zij tusschen de beide mikrometerdraden is gesteld, in de beide mikroskopen verschillend is. Om den invloed der hierdoor veroorzaakte persoonlijke instellingsfout te elimineeren, zou men de waarnemingen moeten herhalen na verwisseling van de mikroskopen, of wel nadat, bij onver-

anderden stand der mikroskopen, de waarnemer zich naar de andere zijde van den comparator had verplaatst, zoodat het mikroskoop dat eerst rechts was nu aan zijn linkerkant komt en omgekeerd.

Deze laatste regeling der waarnemingen is eenvoudiger dan de eerste, en heeft nog dit voordeel boven de omwisseling der mikroskopen, dat de waarnemer die eerst het dichtst bij de meetstaaf stond, nu het dichtst bij den meter zal staan, en ongelijke invloed van de door den waarnemer uitgestraalde warmte dus ook, ten minste gedeeltelijk, zal worden geelimineerd.

Op grond van deze beschouwing hebben de waarnemers, nadat zij, aan de eene zijde van den comparator staande, elk der 4 deelen van de meetstaaf met den meter hadden vergeleken, de waarnemingsreeksen herhaald, terwijl zij aan de andere zijde van den comparator stonden.

Teneinde de waarnemingsreeksen te kunnen onderscheiden, zullen wij die, waarbij de waarnemers hun aanvankelijken stand ten opzichte van den comparator hadden, A noemen, die waarbij zij aan de andere zijde stonden B, de waarnemingsreeks bij welke het merk op den meter rechts van den waarnemer lag r, die waarbij het aan de linkerkant ligt l, terwijl wij de eerste van twee identieke reeksen 1, de tweede 2 zullen noemen. Voor elk stuk van de meetstaaf heeft dus elke waarnemer 8 waarnemingsreeksen volbracht Ar_1, Ar_2, Al_1, Al_2, Br_1, Br_2, Bl_1, Bl_2. Men heeft er voor gezorgd, dat zoo bij de reeks 1 met den meter werd aangevangen, men bij de reeks 2 met de meetstaaf begon, of omgekeerd.

5. *Gangwaarden en fouten der mikrometerschroeven.* Teneinde mogelijke veranderingen in de gangwaarden der mikrometerschroeven te bepalen, werden elken dag vóór het begin en na afloop van de metingen met elk der miskroskopen de lengten van in 10⁰ deelen verdeelde millimeters bij de eindstrepen van de meetstaaf uitgemeten. Uit de uitkomsten bleek dat de waarde van eene schroefwenteling, die op weinig na 200 mikron bedraagt, niet merkbaar veranderde. Daar men evenwel niet de zekerheid had, dat de millimeters op de meetstaaf werkelijk de juiste lengte hadden, werd later de absolute waarde van eene schroefwenteling bepaald door uitmeting van een in millimeters verdeelden afstand van 1 centimeter op een aan de Sterrewacht te Leiden toebehoorende meetstaaf van nikkelstaal, vervaardigd door de Société génevoise, waarvan de deelfouten nauwkeurig te Breteuil waren bepaald. Voor al de metingen is dezelfde gangwaarde aangenomen, en wel 198,69 mikron voor het met 1 gemerkte mikroskoop en 199,82 mikron voor het ongemerkte mikroskoop.

Vervolgens werden de periodieke en de voortloopende fouten der

mikrometerschroeven op de Sterrewacht te Leiden bepaald door uitmeting van afstanden gelijk aan de helft en een derde deel van eene wenteling. De voortgaande fouten werden bepaald door uitmeting van een grooteren afstand met deelen van de schroef symmetrisch ten opzichte van het nulpunt gelegen. Voor mikrometer I werd als correctieformule der aflezingen in kopdeelen gevonden: 0.18 $Sin\,(u + 17°)$; de invloed van den term met het tweevoud van de aflezing was onmerkbaar.

Van het ongemerkte mikroskoop kon door de waarnemingen geen periodieke fout worden aangetoond.

De voortgaande fouten waren voor beide schroeven onmerkbaar.

6. *Herleiding der waarnemingen en verkregen uitkomsten.* De mikrometeraflezingen zijn alle herleid met de bovengenoemde waarden van den schroefgang in mikrons en met de periodieke fouten van mikrometer I.

Van den thermometer 4570 behoorende bij de Nederlandsche platina-iridiummeters, en gebruikt voor de temperatuursbepaling van den meter No. 27, zijn de fouten bepaald door vergelijking met twee in Breteuil geijkte thermometers, en door afzonderlijke bepalingen van het vriespunt. Het bleek dat tusschen 0° en 30° de thermometer vrij is van fouten behalve de fout van het nulpunt die —0°.48 bedroeg. Deze bepalingen zijn verricht door den Heer H. C. VOLKERS, lector aan de technische hoogeschool.

Van de thermometers 15355 en 15356 behoorende bij de invarstaaf zijn zoowel de deelfouten als de correctie voor het nulpunt gelijk 0 te stellen.

Bij de herleiding van de lengte van meter en meetstaaf zijn de volgende uitzettingscoefficienten gebruikt. Voor den meter die welke door BOSSCHA is meegedeeld in zijne verhandeling: „Relation des expériences qui ont servi à la construction de deux mètres étalons en platine iridié, comparés directement avec le mètre des archives" en welke van 0° tot $t°$ voor den meter eene verlenging in mikrons geeft van:

$$8,4327\, t + 0.00401\, t^2.$$

Voor de meetstaaf is gebruik gemaakt van de bepalingen te Breteuil verricht, welke voor de verlenging per meter in mikrons geeft:

$$1.6245\, t + 0.001065\, t^2.$$

Nadat deze herleidingen waren aangebracht, werden voor de 3 waarnemers voor de lengten der 4 stukken van de meetstaaf, elk van ongeveer 1 meter, verminderd met de lengte van No. 27, bij de temperatuur van 0°, de volgende uitkomsten verkregen; deze uitkomsten zijn de gemiddelden der waarnemingen van één reeks.

Deel 0—1.

	WILDEBOER		DIEPERINK		BAKHUYZEN	
	Stand A	Stand B	Stand A	Stand B	Stand A	Stand B
l_1	—29.70	—27.43	—28.65	—27.39	—27.93	—26.40
l_2	28.25	27.84	28.28	27.19	28.60	27.13
r_1	29.25	28.39	28.85	27.94	29.89	27.96
r_2	29.01	28.95	28.89	28.23	29.49	27.91

Deel 1—2.

	WILDEBOER		DIEPERINK		BAKHUYZEN	
	Stand A	Stand B	Stand A	Stand B	Stand A	Stand B
l_1	—99.31	—95.46	—98.59	—96.73	—97.96	—96.10
l_2	99.61	95.28	98.64	96.02	97,65	96.22
r_1	98.82	95.33	97.95	96.99	97.30	95.69
r_2	99.96	95.18	98.50	96.77	97.69	94.94

Deel 2—3.

	WILDEBOER		DIEPERINK		BAKHUYZEN	
	Stand A	Stand B	Stand A	Stand B	Stand A	Stand B
l_1	—122.76	—122.00	—122.70	—123.64	—123.52	—122.95
l_2	122.25	122.22	122.26	123.00	122.39	123.03
r_1	122.72	121.72	121.18	121.04	122.85	123.35
r_2	122.00	121.46	120.75	122.24	121.96	122.83

Deel 3—4.

	WILDEBOER		DIEPERINK		BAKHUYZEN	
	Stand A	Stand B	Stand A	Stand B	Stand A	Stand B
l_1	—144.49	—143.48	—143.28	—143.45	—144.09	—143.22
l_2	144.55	143.58	143.96	143.37	143.93	143.28
r_1	144.91	144.00	144.09	143.69	145.10	144.57
r_2	143.70	144.08	143.98	143.65	144.44	143.48

Teneinde den invloed der persoonlijke instellingsfouten te elimineeren, zijn de gemiddelden gevormd der waarnemingsreeksen A en B, en wel zijn saamgesteld die beide reeksen bij welke de meter in de ruimte, dus niet ten opzichte van den waarnemer, denzelfden stand had dus Al_1 met Br_1, Al_2 met Br_2, Ar_1 met Bl_1 en Ar_2 met Bl_2. Hierdoor werden de volgende uitkomsten verkregen :

Wildeboer.

	Deel 0—1	Deel 1—2	Deel 2—3	Deel 3—4
	—29.04	—97.32	—122.24	—144.20
	28.60	97.39	121.85	144.31
	28.34	97.14	122.36	144.19
	28.42	97.62	122.11	143.64
Gemiddeld	28.60	97.37	122.14	144.08

Dieperink.

	Deel 0—1	Deel 1—2	Deel 2—3	Deel 3—4
	—28.29	—97.79	—121.87	—143.48
	28.25	97.70	122.25	143.80
	28.12	97.34	122.41	143.77
	28.04	97.26	121.87	143.67
Gemiddeld	28.18	97.52	122,10	143.68

Bakhuyzen.

	Deel 0—1	Deel 1—2	Deel 2—3	Deel 3—4
	—27.94	—96.82	—123.43	—144.33
	28.25	96.29	122.61	143.70
	28.14	96.70	122.90	144.16
	28.29	97.45	122.49	143.86
Gemiddeld	28.16	96.82	122.86	144.01

Zoo men de som van de lengten der 4 deelen van de meetstaaf vormt, verkrijgt men voor de lengte van de geheele meetstaaf bij 0°:

Meetstaaf $= 4 \times$ Meter 27—$392\overset{\mu}{.}19$ Wildeboer
,, $= 4 \times$ Meter 27—391.48 Dieperink
,, $= 4 \times$ Meter 27—391.85 Bakhuyzen

Gemiddelde der 3 waarnemers:

Meetstaaf $= 4 \times$ Meter 27—391$^{\mu}$.84.

Middelbare fouten. De fouten van eene waarnemingsreeks worden veroorzaakt door de fouten bij de instelling en aflezing der mikrometers, de verandering in den afstand der mikroskopen, onjuiste temperatuursbepalingen en persoonlijke waarnemingsfouten.

Tengevolge van de zeer goede optische eigenschappen der mikroskopen en de scherpe fijne eindstrepen der maten zijn de fouten bij de aflezing en instelling der mikroskopen gering. Uit de waarne-

mingen voor de bepaling der periodieke schroeffouten werd voor de middelbare instellingsfout, uit het gemiddelde van twee waarnemers, gevonden $\pm$ 0″,32. Deze fout geeft aanleiding tot eene middelbare fout $\pm$ 0″,17 in eene waarnemingsreeks.

Den invloed der andere foutenbronnen kunnen we moeilijk afzonderlijk bepalen. Wij zullen dus hun gezamenlijken invloed trachten te berekenen, en wel op verschillende wijzen, ten einde daaruit af te leiden, welke systematische fouten te vreezen zijn, en hoe men de waarnemingsreeksen moet samenvoegen om eene uitkomst te verkrijgen bij welke de invloed der systematische fouten zooveel mogelijk is opgeheven.

In de eerste plaats is nagegaan, of er ook een systematisch verschil bestaat in de uitkomsten der waarnemingsreeksen, bij welke 3 maal op den meter en 4 maal op de meetstaaf, of 4 maal op den meter en 3 maal op de meetstaaf is ingesteld. Daartoe werden eerst de gemiddelden gevormd van overeenkomstige reeksen in de standen A en B, bij welke het aantal malen dat op den meter, en dus ook op de meetstaaf was ingesteld, even groot was. Volgens die gemiddelden was de middelbare waarnemingsfout m van eene reeks in mikrons:

Wildeboer	Dieperink	Bakhuyzen	Gemiddeld	
0.371	0.366	0.509	0.420	(II)

Daarna werden de gemiddelden gevormd van overeenkomstige reeksen in de standen A en B, bij welke het aantal malen dat op den meter of de meetstaaf was ingesteld, ongelijk was, volgens die gemiddelden was de middelbare waarnemingsfout van eene reeks:

Wildeboer	Dieperink	Bakhuyzen	Gemiddeld	
0.496	0,330	0.440	0.428	(II)

Wij mogen uit de overeenstemming der beide gemiddelden afleiden dat er geen systematisch verschil bestaat in de reeksen met 3 of met 4 instellingen op meter of meetstaaf.

Vervolgens is onderzocht, of er ook een systematisch verschil bestaat in de uitkomsten van reeksen, bij welke de meter ten opzichte van den waarnemer een verschillenden stand had, m.a.w. in de uitkomsten der reeksen l en r.

Op tweeërlei wijze is dit geschied.

1°. Men vormde de verschillen van de overeenkomstige reeksen, bij welke de waarnemer en de meter denzelfden stand hadden, in welke verschillen de genoemde systematische fout geen rol speelt. De hieruit afgeleide middelbare fout van eene reeks m is:

Wildeboer	Dieperink	Bakhuyzen	Gemiddeld	
0.450	0.346	0.492	0.434 .	(III)

Daarna vormde men de gemiddelden van al de overeenkomstige waarden in denzelfden stand van den waarnemer zoowel in den stand *l* als in stand *r* van den meter verkregen.

De afwijkingen van al die waarden van hun gemiddelde, waarin zich de invloed van de systematische fout doet gelden, levert voor de middelbare fout van eene reeks de volgende waarden op:

Wildeboer	Dieperink	Bakhuyzen	Gemiddeld	
0.454	0 594	0.630	0.564	(IV)

2°. De gemiddelden werden gevormd van eene waarnemingsreeks in stand *A* en eene overeenkomstige reeks in stand *B*, in welke beide reeksen de meter met betrekking tot den waarnemer tegengestelde standen hadden, dus *r* en *l*. In die gemiddelden is dus de systematische fout opgeheven. Men vond hieruit voor de middelbare fout van eene reeks:

Wildeboer	Dieperink	Bakhuyzen	Gemiddeld	
0.370	0.296	0.507	0.401 .	(V)

Voegde men daarentegen eene reeks in stand *A* bij eene reeks in stand *B*, bij welke de meter ten opzichte van den waarnemer denzelfden stand had, zoodat in het gemiddelde de systematische fout niet wordt opgeheven, zoo vindt men voor de middelbare fout:

Wildeboer	Dieperink	Bakhuyzen	Gemiddeld	
0.424	0.755	0.768	0.666 .	(VI)

Uit de beide dubbelstellen der middelbare fouten (III) en (IV) en (V) en (VI) blijkt ten duidelijkste dat er een systematisch verschil bestaat in de uitkomsten der reeksen *r* en *l*, of bij verschillende standen van den meter ten opzichte van den waarnemer. Teneinde die fout op te heffen, moeten dus altijd de gemiddelden van twee overeenkomstige waarnemingsreeksen gevormd worden, bij welke de meter ten opzichte van den waarnemer verschillende standen heeft.

Vervolgens hebben wij de middelbare fouten gevormd uit al de waarnemingsreeksen voor eenzelfde deel van de meetstaaf, zonder te letten op den stand van den meter, of van den waarnemer, waarin zich dus doet gelden zoowel de invloed van den stand van den meter, als van den stand van den waarnemer. Eerst zijn die middelbare fouten opgemaakt voor elken waarnemer afzonderlijk. Men vond dan:

Wildeboer	Dieperink	Bakhuyzen	Gemiddeld	
1.222	0.805	0.955	1.009 ,	(VII)

Eindelijk werden de uitkomsten der reeksen voor een zelfde deel van de meetstaaf in alle standen van meter en waarnemer van al de drie waarnemers gemiddeld en uit de afwijkingen van elk der

uitkomsten de middelbare fout bepaald, die dus moet bevatten 1°. den invloed van den stand van den meter, 2°. den invloed van den stand van den waarnemer, 3°. een mogelijken anderen invloed van den waarnemer. Men vond dan voor de middelbare fout:

$$1.002 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{(VIII)}$$

Het verschil van de middelbare fouten (VII) en (IV) doet zien, dat de stand van den waarnemer een zeer merkbaren invloed heeft, daarentegen blijkt uit de overeenstemming der middelbare fouten (VII) en (VIII) dat een andere invloed van den waarnemer dan die welke afhangt van de standen van meter en waarnemer niet schijnt te bestaan.

Wij mogen verder uit deze gevonden waarden afleiden dat, zoo men de beide genoemde systematische fouten opheft, de middelbare fout van eene waarnemingsreeks het gemiddelde is der waarden: 0.420 (I), 0.428 (II), 0.434 (III) en 401 (V) dus:

$$m = \pm 0^{\mu}.421.$$

De meting van elk deel der meetstaaf is nu voor elken waarnemer verkregen door het gemiddelde te nemen van 8 waarnemingsreeksen; de middelbare fout in de lengte van elk deel door één waarnemer gemeten is dus:

$$\pm \frac{0.421}{\sqrt{8}} = \pm 0.149,$$

en daar de geheele meetstaaf uit 4 stukken bestaat, is de middelbare fout in de lengte van de staaf voor elken waarnemer:

$$\pm 0.149 \sqrt{4} = \pm 0^{\mu}.298.$$

Vormt men de waarde van deze middelbare fout door de drie lengten van de meetstaf volgens elken der drie waarnemers met elkaar te vergelijken, dan verkrijgt men:

$$\pm 0^{\mu}.355$$

Uit de overeenstemming der beide laatste waarden mag men afleiden, dat in de verkregen uitkomsten de invloed van den waarnemer, en van de standen van den meter en de meetstaaf is opgeheven, en dat dus, buiten den invloed van de temperatuurbepalingen en fouten in de uitzettingscoëfficienten, de middelbare fout in de lengte van de geheele meetstaaf uitgedrukt in de lengte van meter 27, door een waarnemer bepaald, gelijk is aan:

$$\pm 0^{\mu}.36.$$

en dus voor het gemiddelde der 3 waarnemers:

$$\pm \frac{0.36}{\sqrt{3}} = \pm 0^{\mu}.205.$$

is.

Graadmeting. — De Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen doet eene mededeeling: „*Vergelijking van den Nederlandschen platina-iridium meter N°. 27 met den internationalen meter M, afgeleid uit de waarnemingen der Nederlandsche metercommissie in 1879 en 1880; benevens eene voorloopige bepaling van de lengte der meetstaaf van den Franschen basistoestel in internationale meters.*"

Het hoofddoel dat de Nederlandsche metercommissie (Bosscha, Oudemans en Stamkart) zich voorstelde te bereiken met de waarnemingen door haar te Parijs in 1879 en 1880 volbracht, was eene nauwkeurige vergelijking van de beide Nederlandsche meters 19 en 27 met den archiefmeter; dit doel is op uitnemende wijze bereikt, zooals blijkt uit de verschillende verhandelingen van Bosscha. Daar wij meermalen daarheen moeten verwijzen, zullen wij het deel en de pagina aangeven der „Verspreide geschriften van Bosscha" in drie deelen uitgegeven.

Het belang van eene vergelijking der Nederlandsche meters met den te Parijs bewaarden internationalen platina-iridiummeter werd evenwel door de Commissie niet uit het oog verloren. Op haar verzoek vermoedelijk, werd dan ook in het protokol bij de overhandiging der beide meters door de Fransche sectie der internationale metercommissie aan de Nederlandsche commissarissen, Bosscha en Oudemans, uitdrukkelijk vermeld: Cette remise est faite sous la réserve du droit qu'aura le Gouvernement des Pays Bas de faire effectuer les comparaisons entre ces mètres et le prototype du Bureau international des poids et mesures pour la détermination de leurs équations à l'égard de ce mètre.

Doch niet alleen door het openen van de mogelijkheid om later de vergelijking met den internationalen meter te verkrijgen, maar ook door het verrichten van bepalingen te Parijs van de verschillen der Nederlandsche meters met meters die aan den internationalen meter zijn aangesloten, heeft de Nederlandsche commissie er voor gezorgd, dat de betrekking tusschen de lengten van onze meters en van den internationalen meter kan berekend worden.

Hoewel al de waarnemingen, welke voor deze berekeningen noodig zijn, in Bosscha's verhandelingen uitvoerig zijn meegedeeld, en men slechts hoogst eenvoudige berekeningen behoeft om die betrekking te vinden, zijn de uitkomsten noch door Bosscha zelf, noch door anderen bekend gemaakt, en daar ik ze noodig had om de lengte van de meetstaaf van den Franschen basistoestel in internationale meters uit te drukken, wil ik ze hier kort vermelden.

Behalve door middel van den archiefmeter A, waarover later, zijn de aansluitingen aan den internationalen meter M verkregen door middel van de beide meters I_2 en 20, beide van het 2e alliage van MATTHEY, waarvan ook M is vervaardigd; verder is gebruik gemaakt van de meters 23 en 27, beide van het eerste alliage (metal du Conservatoire).

Voor de herleiding van het lengteverschil van 23 en I_2 moet het verschil in den uitzettingscoëfficient dezer twee meters bekend zijn; ik zal dan ook trachten de meest waarschijnlijke waarde van die grootheid uit de door BOSSCHA meegedeelde uitkomsten af te leiden.

In de eerste plaats kunnen we uit B.'s berekeningen zien, dat de meters van het 2e alliage alle een gelijken uitzettingscoëfficient bezitten (Deel III pag. 74—76). Van de meters 1, 3, 12 en 13 van het eerste alliage wordt ook (Deel III pag. 77) de gelijkheid der uitzettingscoëfficienten aangetoond. Volgens de metingen van FIZEAU zouden de uitzettingscoëfficienten der meters 19, 27 en 23 van het 1e alliage op zeer weinig na dezelfde uitzetting hebben (Deel II pag. 314), terwijl volgens de metingen van de Nederlandsche commissie het verschil in uitzetting van de meters 19 en 23 te gering is om te worden geconstateerd (Deel II pag. 314 en 315).

Dit is echter niet geheel in overeenstemming met de resultaten van FIZEAU (Deel II pag. 323), bij 12°, 42° en 62° verkregen, die voor 19 en 27 eenigszins verschillende waarden geven. Indien men echter den kwadratischen term in rekening brengt, zijn bij de temperatuur van 40°, die gemiddeld door FIZEAU bij zijne metingen is gebruikt, volgens zijne formules de uitzettingscoëfficienten van 19, $8^{\mu}.74$ en van 27, $8^{\mu}.75$, zoodat, in verband met de geconstateerde gelijkheid der uitzettingen van de 4 eerstgenoemde meters van het metal du Conservatoire, en de door de Nederlandsche commissie gevonden gelijke uitzettingen van 19 en 23, mag worden aangenomen, dat al de meters van het 1e alliage ook gelijke uitzettingscoëfficienten bezitten.

Welk is nu het verschil tusschen de uitzettingscoëfficienten van het 1e en 2e alliage?

Volgens metingen van BENOIT en GUILLAUME van meter 6 van het 2e alliage is van 0 tot 20° de gemiddelde uitzetting per graad en per meter $8^{\mu}.617$, volgens metingen van FIZEAU is diezelfde uitzetting gemiddeld voor de meters 19 en 27 van het 1e alliage $8^{\mu}.537$, dus een verschil van $0^{\mu}.08$. Hierbij moet opgemerkt worden, dat beide waarden langs geheel verschillende wegen verkregen zijn; die van BENOIT en GUILLAUME door gewone lengtemetingen bij verschil-

lende temperaturen, die van FIZEAU door zijne bekende interferentie-methode.

Daartegenover staan de bepalingen van de verschillen in uitzetting van den meter 6 van het tweede alliage en van de meters 1, 3, 12 en 13 van het eerste (Deel III pag. 77), alle uit gewone lengtemetingen bij verschillende temperaturen gevonden. Als uitkomst hiervan verkrijgt men voor die verschillen gemiddeld $0^{\mu}.02$.

Wanneer men nu in aanmerking neemt, dat, tengevolge van de verschillen in de waarnemingsmethoden, systematische fouten in de verschillen zeker te vreezen zijn, komt het mij het waarschijnlijkste voor, dat de laatst vermelde uitkomst het meest betrouwbaar is. Wij zullen die dan ook bij de herleiding der uitkomsten gebruiken.

Bij de aansluiting van den Nederlandschen meter 27 aan den internationalen meter moet ook worden gebruik gemaakt van het verschil in lengte van de meters 23 en 27. Hiervoor zijn twee waarden bepaald; in 1879 vond de Nederlandsche commissie $27 - 23 = 0^{\mu}.92 \pm 0^{\mu}.031$ (Deel II, pag. 297), in 1880 vond diezelfde commissie $27 - 23 =$ $= 0^{\mu}.41 \pm 0^{\mu}.073$ (Deel II pag. 334). BOSSCHA heeft die laatste waarde niet verder gebruikt, ik meen echter dat men beter doet, met inachtneming der gewichten, het gemiddelde van beide waarden te vormen. Men vindt dan:

$$27 - 23 = 0^{\mu}.84.$$

Aansluiting door middel van I_2. Uit verschillende waarnemingsreeksen, is bij 16°.44, door TRESCA gevonden (Deel III, pag. 14):

$$23 = I_2 + 1^{\mu}.24.$$

Voegt men hierbij $0^{\mu}.02 \times 16.44 = 0^{\mu}.33$, om het verschil der meters op 0° te herleiden, zoo heeft men:

$$23 = I_2 + 1^{\mu}.57,$$

verder is $\quad 27 = 23 + 0^{\mu}.84$ (zie boven)

en $\quad I_2 = M + 5^{\mu}.94$ (Deel III, pag. 70),

dus $\quad 27 = M + 8^{\mu}.35.$

Aansluiting door middel van 20. Uit 3 waarnemingsreeksen, éene van BOSSCHA, en twee van TRESCA volgt:

$$23 = 20 + 7^{\mu}.19 \text{ (Deel III, pag. 24)},$$

verder is $\quad 27 = 23 + 0^{\mu}.84$ (zie boven)

en $\quad 20 = M + 0^{\mu}.96$ (Deel III, pag. 70),

dus $\quad 27 = M + 8^{\mu}.99.$

Het gemiddelde van beide aansluitingen is $27 = M + 8^{\mu}.67$.

Zoo men de 5 hier boven vermelde vergelijkingen, bevattende 4

onbekenden, alle als even nauwkeurig beschouwt, en volgens de methode der kleinste vierkanten oplost, vindt men natuurlijk dezelfde waarde voor $27 - M$; het blijkt dan dat de middelbare fout van elk der vergelijkingen $\pm 0^{\mu}.32$, en de middelbare fout in $27 - M = 8^{\mu}.67$ gelijk $\pm 0^{\mu}.45$ is.

Men verkrijgt ook eene waarde voor $27 - M$, door gebruik te maken van de vergelijkingen met den archiefmeter A, en wel:

$$27 = A + 6^{\mu}.11 \text{ (Deel II, pag. 323),}$$
$$A = M + 2^{\mu}.63 \text{ (Deel III, pag. 24 en 70),}$$
$$\text{dus} \quad 27 = M + 8^{\mu}.74.$$

Deze uitkomst sluit zeer goed met de eerst gevondene. Daar ze echter voor een goed deel berust op vergelijkingen, die ook bij het berekenen van de eerste uitkomst gediend hebben, kan aan deze overeenstemming weinig waarde worden gehecht. Met het oog op de grootte der middelbare fout, $\pm 0^{\mu}.45$, zou dus eene directe vergelijking van 27 en M wel gewenscht zijn.

Wanneer men de lengte van de meetstaaf van den Franschen basistoestel in functie van den meter 27, die in de voorgaande nota is meegedeeld, door middel van de waarde $27 = M + 8^{\mu}.67$ in internationale meters uitdrukt, vindt men:

$$L = 4\,M - 391^{\mu}.84 + 4 \times 8^{\mu}.67 = 4\,M - 357^{\mu}.16.$$

De waarde van L is ook vroeger bepaald geworden in het Bureau international des poids et mesures te Breteuil; toen werden, als men de eenigszins onzekere verbetering voor de verandering in het moleculair evenwicht buiten rekening laat, de volgende waarden verkregen, waaraan ik de te Delft bepaalde toevoeg.

1903	Maart	$4\,M - 377^{\mu}.6$	Breteuil
1904	Juni	$-373\ .5$	,,
1907	Februari	$-363\ .7$	,,
1909	Februari	$-356\ .8$	,,
1909	December	$-358\ .4$	,,
1910	December	$-357\ .2$	,,
1911	Juni	$-355\ .3$	,,
1911	Sept.-October	$-358\ .4$	,,
1913	April	$-348\ .7$	,,
1913-14	Dec.-Januari	$-357\ .2$	Delft.

Het blijkt uit deze getallen, dat de meetstaaf in de eerste jaren

tot 1909 in lengte is toegenomen. Van dat jaar af schijnt echter de lengte vrij wel onveranderd gebleven te zijn; alleen in 1913 April vertoont zich eene zeer sterke verlenging, waarvan later in de hier volbrachte waarnemingen niets meer te bespeuren valt. Met het oog hierop is eene hernieuwde bepaling van de lengte der meetstaaf te Breteuil gewenscht; zoowel de kolonel LALLEMAND, de chef van de geodetische afdeeling der Service géographique de l'armée, als de Heer BENOIT, directeur van het Bureau international des poids et mesures te Breteuil, hebben mij beloofd spoedig tot die vergelijking te zullen overgaan.

Naschrift. Nadat ik deze mededeeling bij de Akademie had ingediend, ontving ik een uitvoerig schrijven van den Heer BENOIT, waarin hij de uitkomsten meedeelt van een uitgebreid onderzoek omtrent de lengte van de Fransche meetstaaf. Hij en de Heer MAUDET vergeleken deze en drie andere meetstaven eerst elk afzonderlijk met de te Breteuil bewaarde prototype, daarna twee aan twee onderling. Als einduitkomst van al die metingen vond BENOIT voor de lengte van de Fransche meetstaaf, zonder correctie voor de verandering in den moleculairen toestand:

$$L_0 = 4\,M - 348^{\mu}.23\,,$$

dus bijna volkomen gelijk aan de in April 1913 bepaalde waarde.

Gemiddeld is dus de lengte volgens de metingen te Breteuil $8^{\mu}.7$ grooter dan volgens de metingen te Delft.

Ter opsporing van de oorzaken die dit verschil kunnen teweegbrengen, ga ik uit van de formule, volgens welke de lengte van de meetstaaf uit de metingen wordt berekend.

Tijdens de metingen te Breteuil weken, volgens de opgaven van BENOIT, de temperaturen weinig af van 15°. Van de temperaturen tijdens de metingen te Delft ontbreken mij hier de juiste opgaven; groote verschillen zijn daarbij echter niet voorgekomen en, naar ik meen, wijken zij hoogstens een paar graden van de gemiddelde temperatuur, omstreeks 15°, af. We mogen dus aannemen, dat zoowel de waarnemingen te Breteuil, als die te Delft elk tot eene uitkomst bij eene gemiddelde temperatuur kunnen worden vereenigd, en dat die uitkomsten worden voorgesteld door de volgende formules, waarin de grootheden zonder accent op de waarnemingen te Breteuil, die met een accent op de waarnemingen te Delft betrekking hebben:

$$L_T = L_0 + \alpha L_0 T = 4 l_0 + 4\beta t + S \quad , \quad L'_{T'} = L_0' + \alpha' L_0' T' = 4 l_0' + 4\beta' t' + S',$$

$$L_0 - L_0' = -\alpha L_0 T + \alpha' L_0' T' + 4(l_0 - l_0') + 4(\beta t - \beta' t') + S - S'.$$

Hierin stellen voor: L de lengte van de meetstaaf, T de gemiddelde temperatuur van die staaf bij de metingen, α den aangenomen

uitzettingscoëfficient van die staaf, l de lengte van den vergelijkingsmeter, t zijn temperatuur, β de gemiddelde verlenging van dien meter bij 1° temperatuursverhooging, S het mikrometrisch bepaalde verschil van de meetstaaf en 4 maal den vergelijkingsmeter; T en o, onder L en l geplaatst, geven de temperaturen aan voor welke die lengten gelden.

De temperatuursverschillen $T - T' = \Delta T$ en $t - t' = \Delta t$, benevens het verschil in de aangenomen uitzettingscoëfficienten $\beta - \beta' = \Delta\beta$ zijn klein, terwijl voor den uitzettingscoëfficient van de staaf, α en α', te Breteuil en te Delft dezelfde waarde is aangenomen; de laatste vergelijking kan dan bij benadering aldus geschreven worden:

$$L_0 - L_0' = \Delta L = -\alpha L \Delta T + 4\Delta l + 4\beta\Delta t + 4t\Delta\beta + S - S'.$$

Indien ΔT, Δt, Δl, $\Delta\beta$ en $S - S'$ juist bepaald zijn, is ΔL gelijk nul; de gevonden waarde van ΔL, $8^{\mu}.7$, hangt dus alleen af van fouten in die grootheden, en zoo we dus voor ΔL $8^{\mu}.7$ schrijven, stellen de grootheden in het laatste lid der vergelijking eenvoudig die fouten voor. Beschouwen we nu achtereenvolgens de verschillende termen.

1°. $\alpha L \Delta T$. De waarden van T en T' zijn op gelijke wijze bepaald door aflezing van de thermometers binnen de dikke aluminiumdoos op de meetstaaf geplaatst; de temperaturen in de comparators waren vrij constant en α is daarenboven gering, αL is voor 0°.1 ongeveer $0^{\mu}.7$. Tegenover de groote waarde van ΔL kunnen we dezen term verwaarloozen.

2°. $S - S'$. Bij de nauwkeurigheid der mikrometrische metingen en den, blijkens de middelbare fouten, geringen invloed der systematische fouten der Delftsche metingen, kunnen wij ter verklaring van de groote waarde van ΔL ook dezen term buiten rekening laten.

3°. $4\beta\Delta t$. De waarde van 4β is ongeveer 34^{μ} en Δt is het verschil in de fouten van de gemiddelden der temperaturen van de meters te Breteuil en te Delft bepaald. Onderstellen wij, dat bij de zeer volkomen inrichting van den comparator te Breteuil de fout in de gemiddelde temperatuur aldaar 0 is, zoo brengt eene fout van 0°,1 in de gemiddelde temperatuur van den meter te Delft eene fout in L' van $3^{\mu},4$ te weeg, en, om de positieve waarde van ΔL te verklaren, moet de aanwijzing van den op den meter gelegden thermometer lager zijn dan de temperatuur van den meter.

Daar tijdens de metingen de temperatuur van den meter langzaam steeg, is dit systematisch achter blijven van den thermometer onwaarschijnlijk. Ik geloof dus, dat het bezwaarlijk is de gevonden waarde van ΔL geheel of grootendeels door eene fout Δt te verklaren.

4°. $4\Delta l$. Hoe groot Δl dat is de fout in het door mij aange-

nomen verschil van meter 27 en den internationalen meter, in werkelijkheid is, kan ik niet aangeven. De middelbare fout in de aangenomen waarde van $4\Delta l$ is $\pm 1^{\mu}.8$. Het is dus mogelijk dat een deel van de waarde van ΔL door eene fout in dat aangenomen verschil kan verklaard worden, maar het is onwaarschijnlijk dat zij de oorzaak van het geheele verschil, $\Delta L = 8^{\mu}.7$, zou zijn.

5°. $4t\Delta\beta$. De waarde van dezen term kunnen we tamelijk nauwkeurig bepalen. Volgens telegrafische mededeeling van den Heer Benoit is de door hem gebruikte gemiddelde uitzetting per graad van de uit het 2e alliage vervaardige prototype tusschen 0° en 15°, $1^{\mu},662$, de door mij gebruikte gemiddelde uitzetting tusschen diezelfde grenzen van den uit het 1e alliage vervaardigden meter 27 is $1^{\mu},493$, hetgeen een verschil geeft van $0^{\mu},169$. Door directe vergelijking is echter, zooals boven vermeld is, voor het gemiddelde verschil in de uitzetting van meters van het 2e en het 1e alliage gevonden $0^{\mu},02$.

Nemen wij aan, dat werkelijk de uitzettingscoëfficienten van de meters van het 2e alliage aan elkander gelijk zijn, en dat dit eveneens het geval is met de meters van het 2e alliage, hetgeen beide volgens de mededeelingen van Bosscha zeer waarschijnlijk is, dan zou dus de fout $\Delta\beta$ $0^{\mu},15$ bedragen. Daar t ongeveer 15° is, wordt $4t\Delta\beta$ gelijk 9^{μ}, dus bijna geheel gelijk aan de gevonden waarde van ΔL, $8^{\mu},7$.

Hoewel deze beschouwingen ter verklaring van het verschil der te Breteuil en te Delft verkregen uitkomsten volstrekt geen aanspraak maken op absolute zekerheid, geloof ik toch dat de waarschijnlijkheid niet gering is, dat dit verschil voor een groot deel moet worden toegeschreven aan eene afwijking tusschen het aangenomen en het werkelijk bestaande verschil der uitzettingscoëfficienten van de prototype te Breteuil en den meter N°. 27. Het blijft voor het oogenblik geheel onbepaald, welke de ware uitzettingscoëfficienten dier meters zijn, en of die van 27, volgens de methode van Fizeau bepaald, grooter of minder vertrouwen verdient dan die van de prototype, die, zoo ik mij niet vergis, uit directe metingen bij verschillende temperaturen is afgeleid. Maar hoe dit zij, het is van groot belang, en dit is geloof ik de hoofdzaak die uit mijne beschouwingen kan worden afgeleid, dat, indien men overgaat tot eene directe vergelijking van meter 27 met den internationalen meter, volgens het aan onze regeering toegekende recht, men zich niet beperkt tot eene vergelijking bij eene gemiddelde temperatuur, maar ook, zoo mogelijk, den absoluten uitzettingscoëfficient van onzen meter, en zeker het verschil in de uitzetting van 27 en de prototype bepaalt.

Lenk (Zwitserland).

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den heer F. M. JAEGER: „*Onderzoekingen over de Temperatuurkoëfficienten der vrije Oppervlakte-energie van Vloeistoffen bij Temperaturen tusschen* —80° en 1650° *C*. **1.** *Methode en Apparatuur*."

(Mede aangeboden door den Heer FRANCHIMONT).

§ **1**. Het doel der in 't volgende beschrevene onderzoekingen was de beantwoording der vraag, welke de veranderlijkheid is van de zoogenaamde „molekulaire oppervlakte-energie" van gesmolten zouten met de temperatuur, en in hoeverre daarbij eenige analogie met wat tot dusverre bij niet elektrolytisch-geleidende vloeistoffen werd waargenomen, zou kunnen vastgesteld worden.

Sedert door EÖTVÖS [1]) op grond van de wet der korrespondeerende toestanden een zeker verband tusschen de waarde van den temperatuurkoëffiicient der grootheid: $\chi\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$, en den graad van associatie der onderzochte vloeistof waarschijnlijk werd gemaakt, en door de metingen van RAMSAY en SHIELDS [2]), en later van talrijke andere onderzoekers [3]), inderdaad het bewijs geleverd scheen, dat de waarden dier koëfficienten bij „normale" vloeistoffen in 't algemeen weinig van 2,2 Erg per graad C. verschilden, terwijl zij dan voor geassocieerde vloeistoffen aanzienlijk kleiner bleken te zijn, — is men de hoop gaan koesteren, om langs dezen weg tenslotte tot een beter inzicht betreffende den molekulairen bouw der vloeistoffen te geraken.

In elk geval zal de kennis van de afhankelijkheid der vrije oppervlakte-energie χ van de temperatuur, van groot belang blijven voor alle vraagstukken, die den innerlijken toestand der vloeistoffen betreffen. Het is à priori nauwelijks aan te nemen, dat de wet der korrespondeerende toestanden ook bij gesmolten zouten hare geldigheid zou behouden, aangezien zulke vloeibare zouten toch elektrolyten, en min of meer sterk gedissocieerd zijn. Indien echter omgekeerd bij dit onderzoek eens onverwachts analoge betrekkingen voor den dag mochten treden als bij de tot dusverre onderzochte vloeistoffen, dan zou dat een feit van groote beteekenis mogen heeten

---

[1]) EÖTVÖS, Wied. Ann. **27**. 448 (1886); VAN DER WAALS, Zeits. f. phys. Chem. **13**. 713. (1894). EINSTEIN. Ann. d Phys. 34. 165. (1911.)

[2]) RAMSAY en SHIELDS, Zeits. f. phys. Chemie **12**. 433. (1893).

[3]) Zie o. a.: GUYE en medewerkers, Journ. de Chim. phys. **5**. 81, 97. (1907); **9**. 505 (1911); enz.; WALDEN en SWINNE, Zeits. f. phys. Chem. **79**, 700. (1912); Bull. Acad. St. Pétersbourg, (1914) 405.

F. M. JAEGER. „Onderzoekingen over de Temperatuurkoëfficienten der vrije oppervlakte-energie van vloeistoffen bij temperaturen tusschen —80° en 1650° C.” I. Methode en Apparatuur.

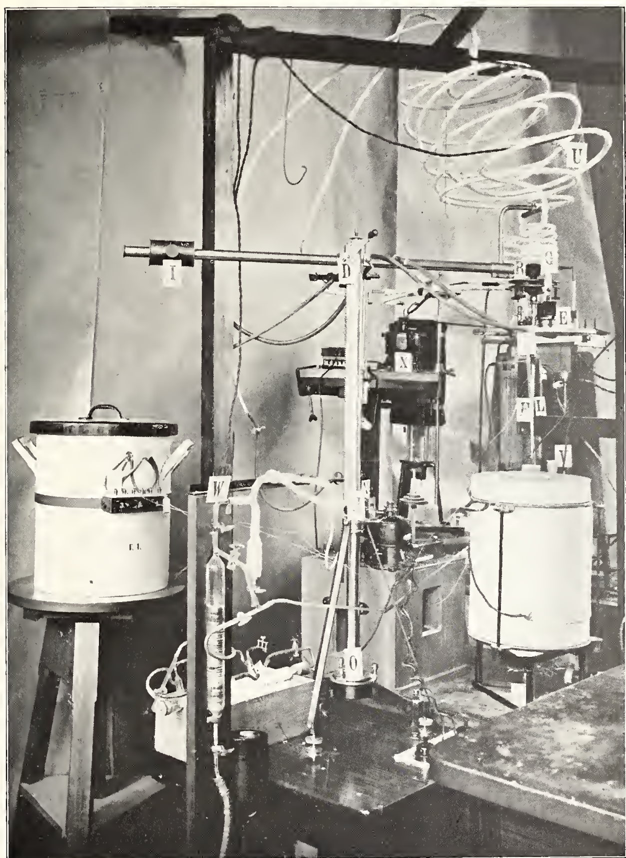


Fig. 2a.

voor de beoordeeling der waarde, die aan de bovenbedoelde beschouwingswijze mag worden toegekend in de gevallen waar het 't vinden van kriteria geldt bij problemen, den molekulairen bouw der vloeistoffen in 't algemeen rakende. Voorts kon de hoop gekoesterd worden, dat de invloed der chemische konstitutie dezer zouten op de te meten grootheden eerder zou kunnen worden nagegaan, dan in 't geval der uit zooveel gekompliceerder molekulen opgebouwde organische vloeistoffen.

Deze en andere overwegingen hebben reeds voor eenige jaren (1910) het plan doen rijpen, om eene methode te ontwikkelen, die in staat zou stellen, om de studie van de afhankelijkheid der molekulaire oppervlakte-energie van de temperatuur, ook bij temperaturen tot in de buurt van 1650° C. met kans op goeden uitslag ter hand te nemen [1]). Bij stijging der waarnemingstemperatuur vermeerderen zich de experimenteele moeilijkheden bij precisie-metingen op eene schrikbarende wijze: wat bij kamertemperatuur eene uiterst eenvoudige proefneming kan heeten, stuit bij 400° C. reeds vaak op ernstige moeilijkheden, en wordt boven 1000° C. veelal totaal onuitvoerbaar. Aldus is 't eerst nù mogelijk gebleken, om over deze pogingen eenige mededeelingen te doen, en de resultaten daarvan ter kennis van anderen te brengen, nadat eene langdurige ervaring de betrouwbaarheid der gevolgde methode bewezen en den graad der bereikte nauwkeurigheid voldoende heeft leeren kennen.

§ **2.** Van de vele methoden, die ter bepaling der oppervlaktespanning van vloeistoffen zijn voorgeslagen, is de meest gebezigde tot dusverre diegene, bij welke de stijghoogte der vloeistof in kapillaire buizen wordt gemeten. Ook Ramsay en Shields, en de meeste onderzoekers na hen, hebben van deze methode gebruik gemaakt. Het valt echter niet te ontkennen, dat de absolute waarden van χ, die voor eene zelfde vloeistof en bij dezelfde temperatuur door verschillende waarnemers zijn gevonden, in vele gevallen nog vrij aanzienlijk verschillen. Gemeenlijk wordt dit gemis aan overeenstemming méér in den ongelijken graad van chemische zuiverheid der stoffen, dan in de methode gezocht. Als men echter bedenkt, hoe er onder

---

[1]) Met de voorloopige proefnemingen werd door mij in den winter 1910–1911 aan het *Geophysical Laboratory* te *Washington*, een begin gemaakt, en de bruikbaarheid der methode tot ca. 1200° toe, bewezen. Ofschoon daarbij reeds gebleken was, in welke richting verbeteringen moesten worden aangebracht en welke bezwaren nog uit den weg geruimd moesten worden, is de verdere uitwerking gedurende eenige jaren vertraagd geworden wegens den bouw van het chemische laboratorium der Groningsche universiteit. Eerst op 't einde van 1913 konden de proefnemingen weder opnieuw aangevangen worden.

de bedoelde gevallen vele zijn, die betrekking hebben op vloeistoffen, welke thans met betrekkelijk geringe moeite in volmaakt zuiveren toestand te verkrijgen zijn, dan kan men geneigd zijn om de oorzaak eer in nog niet genoegzaam erkende bronnen van onnauwkeurigheid bij de toepassing der stijghoogte-methode te zoeken. Mogelijkerwijze speelt de adhesie aan de wanden hierbij nog eene rol, of is een invloed van den randhoek niet geheel en al te verwaarloozen.

Er is echter een afdoende reden, waarom de methode der kapillaire stijghoogte in het volgende *niet* is aangewend, ofschoon reeds meermalen is getracht, om 't gestelde vraagstuk bij gesmolten zouten, langs dezen weg op te lossen. [1]) Immers bij de oorspronkelijke, eveneens in die richting gedane proefnemingen, bleek het, dat de wanden der kapillaire buizen door de gesmolten zoutmassa *steeds* min of meer worden aangetast, zooals door 't mikroskopisch onderzoek der buiswanden al spoedig kon worden bewezen. Voor temperaturen, die 400° C. te boven gaan, kan dan ook deze methode niet meer toepasselijk heeten, daar de vloeistoffen steeds verontreinigd en de resultaten dus blijkbaar waardeloos worden. Voorts vereischt de bedoelde stijghoogte-methode, dat een betrekkelijk lange vloeistofkolom over zijne gansche lengte op konstante en gelijke temperatuur gehouden wordt. Bij hooge temperaturen is daarvan geen sprake; de studie onzer grootere platina-weerstandovens heeft overtuigend geleerd, dat zelfs met eene lange binnenwikkeling, en eene buis van 26 c.M. lengte bij ca 4,5 c.M. diameter, zich het gebied, waarin geen merkbare temperatuurgradient bestaat, nauwelijks over 4 of 5 c.M. lengte uitstrekt [2]). Het is derhalve strikt noodig, om de bepalingen te verrichten in eene oven-ruimte wier afmetingen zoo klein mogelijk zijn. De ons thans ten dienste staande methodes [2]) veroorlooven de temperatuurmeting daarbij te verrichten tot op 0,1° C. nauwkeurig, wat meer dan voldoende is. Daarentegen dient, in verband met het zoo even gezegde, voor de meting der oppervlakte-energie eene zoodanige methode te worden gekozen, dat hare resultaten ook bij de hoogste temperaturen denzelfden graad van nauwkeurigheid bezitten als bij lagere temperaturen, terwijl bovendien de voor de metingen te bezigen vloeistof, binnen eene ruimte van bijv. een of twee ccm. besloten moet blijven.

---

[1]) Bottomley, Journ. of the Chem. Soc. **83**. 1421. (1903); Lorenz en Kaufler, B. d. d. Chem. Ges. **41**. 3727. (1908); Traube, ibid. **24**. 3074. (1891). Zie voorts in dit verband: Motylewski, Z. f. anorg. Chem. **38**. 410 (1903).

[2]) F. M. Jaeger, Eine Anleitung zur Ausführung exakter physiko-chemischer Messungen bei höheren Temperaturen. (1913). p. 36, 43.

§ 3. Aan de voorwaarden, welke hier gesteld worden, kan nu onder bepaalde omstandigheden door eene 't eerst door CANTOR [1]) aangegevene methode, wier praktische bruikbaarheid voor lagere temperaturen later door FEUSTEL [2]) werd bewezen, voldaan worden; hare technische uitvoering blijkt wel in zoodanigen vorm te kunnen worden gebracht, dat zij eventueel ook zonder verkleining van den nauwkeurigheidsgraad, tot de hoogste, met het platina-platinarhodium-element meetbare temperaturen kon worden toegepast.

De genoemde methode komt principieel dààrop neer, dat men den maximalen druk H meet, welke binnen een klein gasbelletje heerscht, dat zich langzaam vormt aan de cirkelronde, met een uiterst scherpen rand voorziene opening eener in de vloeistof loodrecht gedompelde, kapillaire buis, en wel op het oogenblik, waarop het gasblaasje juist uiteenberst. De scherpe rand der kapillaire buis maakt, dat de invloed van den randhoek wegvalt, en absolute metingen der oppervlakte-energie in Erg per c.M.^{2} mogelijk worden, als men den straal r van de kapillaire buis en het specifiek gewicht d der vloeistof bij de waarnemingstemperatuur kent, alsmede de diepte i, tot welke de kapillair in de vloeistof is ondergedompeld. De aan den manometer afgelezen druk moet toch verminderd worden met den aan die indompelingsdiepte i beantwoordenden hydrostatischen druk, om aldus den waren maximalen druk H in 't gasblaasje te verkrijgen.

De methode levert alleen dàn juiste resultaten, wanneer de eindtoestand van de gasbel bereikt wordt door eene reeks van louter evenwichtsstanden heen; de methode moet dus m. a. w. praktisch tot eene *statische* gemaakt zijn, waarbij de maximale einddrukking onafhankelijk blijkt te zijn van de wijze, waarop men den druk in de gasbel allengs heeft laten toenemen. Een en ander eischt eene zéér langzaam plaatsgrijpende drukvermeerdering in het zich vormende gasblaasje; ook is alleen op dèze manier te bereiken, dat zich de drukverschillen in de lange verbindingsleidingen van het apparaat, inderdaad geheel vereffenen, daar het toch wèl bekend is, dat zulk eene vereffening, althans bij kleinere drukverschillen, in lange buizen vrij langzaam geschiedt.

Wanneer de straal der kapillaire buis r c.M., het specifieke gewicht der vloeistof d en de maximale drukking H (in Dynen) is, dan is de oppervlakte-energie χ, in Erg per c.M.^{2}, gegeven door:

$$\chi = \frac{rH}{2} - \frac{1}{3} dr^2 - \frac{1}{2} \frac{d^2 r^3}{H}.$$

[1]) CANTOR, Wied. Ann. **47**. 399. (1892).

[2]) FEUSTEL, Drude's Ann. **16**. 61. (1905); FORCH, ibid. **17**. 744. (1905).

De beide laatste termen van het tweede lid dezer vergelijking zijn meestal zóó klein, dat zij tegenover de grootte der waarnemingsfouten, als korrektie's van hoogere orde kunnen worden verwaarloosd.

Daarentegen is het gebleken, dat nog eene korrektie moet worden aangebracht wegens het feit, dat bij de afleiding der zooeven genoemde betrekking eene benadering is gebezigd, die niet geheel geoorloofd kan heeten. Op deze korrektie komen wij later (zie medeling N°. VI, onder algemeene opmerkingen) nog uitvoeriger terug.

Eene uitgebreide ervaring heeft nu inderdaad de overtuiging geschonken, dat volgens de hier bedoelde methode, en in den vorm waarin zij hier tot toepassing wordt gebracht, betrouwbare en binnen enge grenzen reproduceerbare resultaten kunnen verkregen worden. Zij biedt het groote voordeel, dat de onderzochte oppervlakte-laag der vloeistof telkens en telkens *vernieuwd* wordt, zoodat het verschijnsel van 't „ouder worden" der grenslaag, gelijk dat eventueel in het spel schijnt te kunnen komen, hierbij niet te vreezen is. Voorts heeft men de volle vrijheid, om in elk bepaald geval, al naargelang van de onderzochte vloeistof, den aard van het toestroomende gas naar willekeur te wijzigen, om aldus de mogelijkheid van eventueele oxydatie's of reduktie's der stoffen te elimineeren. [1]) De resultaten kunnen verder, naar gebleken is, bij 1600° C. even nauwkeurig geacht worden, als bij temperaturen, die ver beneden het nulpunt gelegen zijn, mits slechts geen abnormaal hooge viskositeit der onderzochte vloeistoffen in 't laatste geval daarbij hinderend in den weg treedt; ook over den invloed der viskositeit bij de metingen zal later nog uitvoeriger gesproken worden.

Van alle foutenbronnen: onnauwkeurigheid in de meting van r, in die van d_l, in die van de drukking H, in de reduktie van den manometerdruk tot kwikzilverdrukken, in de meting der temperatuur, in die der indompelingsdiepte i, enz., — bleek tenslotte de onzekerheid in de laatste bepaling nog 't meest in aanmerking te komen; toch is, — alle deze onzekerheden te samen gerekend, — nog bij 1600° C. te bereiken, dat de reproduktie der resultaten op cirka 1 % van de waarde van χ, bij lagere temperaturen op ongeveer 0,6 % van die waarde mogelijk blijkt. Bij vele gesmolten zouten, waar H zéér groot en de viskositeit gering was, bleek de nauwkeurigheidsgraad zelfs grooter te zijn dan bij de meeste metingen bij lagere temperatuur. Deze graad van nauwkeurigheid mag, met

---

[1]) Daarbij worden, zoolang het gas met de vloeistof niet in reaktie treedt, dus ten opzichte daarvan „indifferent" is, toch volkomen vergelijkbare resultaten verkregen, aangezien de ervaring leert dat de verschillen in de waarden van χ, ten opzichte van indifferente gassen gemeten, verdwijnend klein zijn.

't oog op de enorme moeilijkheden bij deze metingen, als zéér bevredigend, en voor 't bereiken van 't gestelde doel, voldoende geacht worden; het zal trouwens voorloopig wel niet zoo spoedig gelukken, om bij de hooge temperaturen, waarvan hier sprake is, eene merkbaar grootere nauwkeurigheid te bereiken. Trouwens, het is m. i. nog zeer de vraag, of men daarmede iets gebaat zou zijn; want daar alle stoffen, gelijk de ervaring leerde, bij die hooge temperaturen steeds in min of meer gevorderden staat van dissociatie verkeeren, zoo kan 't nauwelijks meer eenigen zin hebben, om de oppervlakte-energie χ_t van eenige metaalverbinding in plaats van alleen in eenheden, ook nog in 0,1 Erg uit te drukken, daar de onzekerheid in de waarde van χ_t, teweeggebracht door de onvermijdelijke bijmenging der dissociatieprodukten, toch zeker grooter is, dan de korrektie der hier gevondene waarden door de bereikte grootere nauwkeurigheid in de metingen.

§ **4**. In deze en de latere mededeelingen zullen nu achtereenvolgens beschreven worden: 1°. De inrichting der gebezigde apparaten en de wijze van proefneming; aan deze eerste mededeeling zullen bovendien enkele voorbeelden worden toegevoegd ter illustratie van de ruime toepasselijkheid dezer methode in verschillende gevallen. 2°. De resultaten, die tusschen — 80° en + 270° C. verkregen zijn bij de studie van een aantal zuivere koolstofverbindingen, in verband met hunne chemische konstitutie, en met de vraag naar de geldigheid van de beschouwingen van Eötvös, enz. 3°. De proefnemingen, welke verricht zijn, om de vrije oppervlakte-energie van gesmolten metaalzouten met behulp der hier ontwikkelde arbeidswijze te meten, waarbij ook de daaraan voorafgegane pogingen, om tot dit doel te geraken met behulp der stijghoogte-meting, nader zullen besproken worden. 4°. Tenslotte zal aan enkele beschouwingen van algemeenen aard, tot welke de verkregen resultaten aanleiding hebben gegeven, eene plaats worden ingeruimd.

§ **5**. *De Inrichting en Bouw der gebezigde Apparaten.*

a. Voor alle metingen is gebruik gemaakt van zuivere, zuurstofvrije *stikstof*, aangezien dit gas ook bij de hoogste temperaturen genoegzaam inert blijkt te zijn, om noch de onderzochte verbindingen, noch de thermoelementen aan te tasten. Koolzuurgas is tot vrij hooge temperaturen wel als oven-atmosfeer bruikbaar, maar wegens zijn karakter als zuuranhydride enz. veelal niet geschikt, om bij hooge temperatuur in eene gesmolten zoutmassa geleid te worden; bovendien is bij de hoogste temperaturen eene dissociatie toch altijd eenigs-

zins aanwezig, en het kooloxyde, voor thermoelementen en silikaten, eene onbruikbare atmosfeer. Tevens werd door 't gebruik van droge stikstof, waarmede, zoo noodig, van te voren de glazen vaten werden uitgespoeld, ook bij 't onderzoek der organische vloeistoffen eene eventueele oxydatie zoo goed als geheel vermeden.

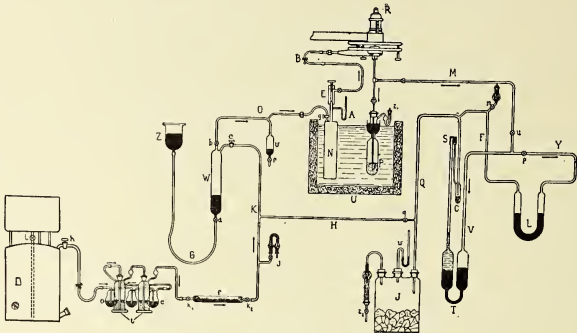


Fig. 1.

De gebezigde stikstof werd uit een mengsel van zuiver natriumnitriet en ammoniumchloride bereid, door water gewasschen, en in een gashouder *D* verzameld. Vandaar werd zij (fig. 1) eerst door eenige waschflesschen *e*, met eene alkalische pyrogallol-oplossing voorzien, heengeleid, daarna door eenige (*t*) met zwavelzuur gevuld, en vervolgens over eene lange laag zuiver, versch gesublimeerd fosforpentoxyde (*f*). Het volkomen droge gas werd in een reservoir *W* boven droog kwikzilver bewaard; wanneer zulks noodig was, werd het met behulp van een verplaatsbaar kwik-vat *Z* in het metalen reservoir *N* gebracht, en wel onder willekeurigen over-druk, welke aan den kwikmanometer *A* kon worden afgelezen; *E* is een mikrometerkraan. Bij het onderzoek der organische vloeistoffen was dit reservoir *N* in denzelfden olie-thermostaat *U* geplaatst, waarin zich ook de vaten met de te onderzoeken vloeistoffen bevonden; op die wijze was het gas dus vóórgewarmd op de waarnemingstemperatuur, en werden temperatuurstoringen door de aan het uiteinde der kapillaire buis uittredende gasbelletjes, zooveel mogelijk verhinderd.

De regeling der snelheid van toestrooming van de stikstof geschiedde met behulp van de kraan *E*, en van twee nauwkeurig regu-leerbare klemkranen *B*, die zich bevonden tusschen het metalen reservoir *N* en het eigenlijke gasbellen-apparaat *R*. Bij de proeven bleken

noch eene eventueel afkoelende werking van 't toestroomende gas noch de genoemde wijze van regeling der toestroomingssnelheid, aanleiding te geven tot merkbare fouten.

b. Het genoemde glasblazen-apparaat *R* bestaat uit een ca. 1 meter hoog statief *H* (fig. 2*a*), uit zwaar vernikkeld messing vervaardigd, welk statief op een met drie stelschroeven voorzienen, zwaren ijzeren drievoet rust. De vertikale stang kan daarop om zijne lengte-as worden rondgedraaid, met behulp van de draai-schijven *O*; deze kunnen ten opzichte van elkaar weer bevestigd worden met behulp van drie klemschroeven. Aldus kan de horizontale arm, die de justeer-inrichting *R* en het verschuifbaar tegenwicht *I* draagt, in elk azimuth gebracht, en daarna bij *O*, alsmede met behulp van den strop bij *H*, worden vastgeklemd. De horizontale arm kan verder met behulp eener kruk *D*, met rondsel en beugel, op elke hoogte gebracht worden, en daarop worden vastgehouden door de noodige klemschroeven. Bovendien kan die arm bij *D* ook in horizontale richting worden verplaatst, en zijne lengte aan de zijde van *R* of *I* naar willekeur worden gewijzigd. Het bleek noodig, om kleine doorbuigingen van het statief *H* nog door drie stalen steunbanden te voorkomen [1]).

De horizontale arm draagt aan zijn uiteinde, onmiddellijk boven *R*, een rechthoekig gebogen zijarm, aan welke de spiralen *G*, uit circa 3 m.M. wijde, naadlooze aluminiumbuizen gewonden, bevestigd zijn; en evenzoo de gelijksoortige, doch in veel wijdere spiralen gebogen aluminiumbuizen *U*, die het verlengde der spiralen *G* vormen, en aan hun boveneinde stevig aan den horizontalen balk, welke boven het apparaat verloopt, zijn bevestigd. Deze beide systemen van spiraalbuizen waren noodig, om bij behoud der vereischte bewegelijkheid van het geheele apparaat ten opzichte der manometerleidingen, toch een behoorlijk functioneeren der justeer-inrichting mogelijk te maken. Wegens de groote gevoeligheid van den manometer, moeten zoowel de spiraalbuizen *G* en *U*, alsook alle verbindingsbuizen tusschen 't justeerapparaat en den manometer, met dik flanel en met asbestkoord worden omwonden; alleen aldus bleek 't mogelijk, den hinderlijken invloed van geringe temperatuurschommelingen te ontgaan.

[1]) Bij de konstruktie van deze apparatuur hebben de instrumentmakers D. Vonk en A. van der Meulen, alsmede de amanuensis J. Folkers, allen te *Groningen*, hunne zaakkundige en doeltreffende hulp verleend, waarvoor ik hun ook hier mijne erkentelijkheid wil betuigen. De bouw van den justeerkop *R* geschiedde gedeeltelijk in navolging eener voorloopige konstruktie, welke door den instrumentmaker Mr. Shaw te *Washington* in 1910 was uitgevoerd; deze inrichting is echter sedert dien aanzienlijk gewijzigd geworden, en thans bijna zóó, als in fig. 3*b* is voorgesteld.

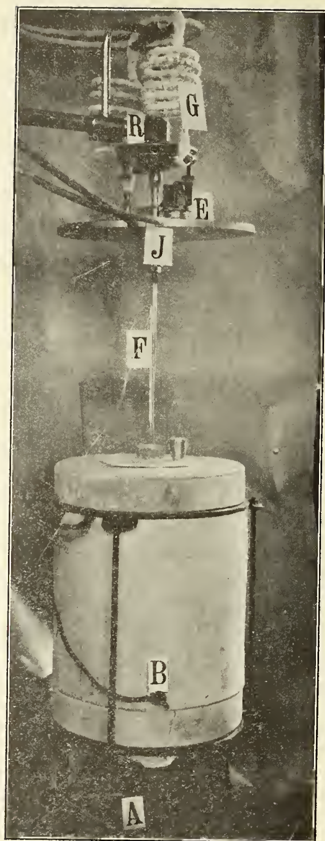


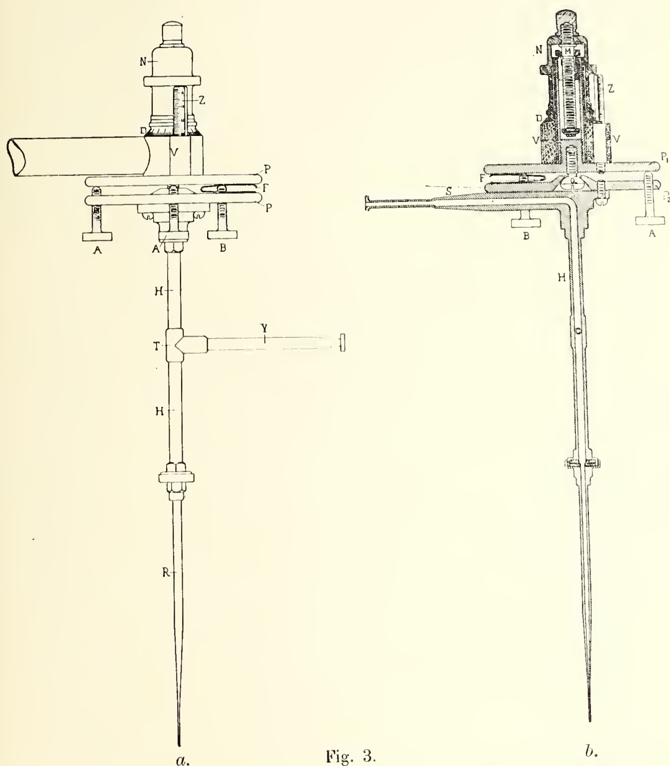
Fig. 2*b*.

Het eigenlijke justeer-apparaatje *R* is in fig. 2*b*, boven een weerstandsoven aangebracht, nog op ietwat grootere schaal voorgesteld, alsmede de daaraan geschroefde kapillair uit platina-rhodium-legeering, en het daaraan bevestigde thermoelement *F*. In deze figuur zijn de spiralen *G* met den rechthoekig gebogen houder zichtbaar, alsmede het ca 40 c.M. in middellijn metende holle scherm *J*, dat voortdurend met koud water doorstroomd wordt. Het bestaat uit twee halfcirkelvormige stukken, waarvan het eene blijvend aan het apparaat *R* bevestigd is, terwijl de andere helft daaraan door middel van pinnen en schuiven wordt toegevoegd. Dit laatste deel heeft een cirkelrond glasvenster, waarop het totaalreflekteerend en volgens eene horizontale as draaibare prisma *F* geplaatst is, zoodat op elk oogenblik het gedrag der vloeistof in den oven kan worden nagegaan; bij temperaturen boven 1000° C., worden vóór 't prisma *E* min of meer intensief groen gekleurde glazen gebezigd. Door 't waterscherm *J* is 't mogelijk gebleken, om zelfs bij temperaturen van 1650° C. metingen met den manometer te verrichten, zonder door de straling van den oven gehinderd te worden. De oven *B* is een platina-weerstandoven van 't hier gebruikelijke type [1]); hij heeft eene binnenwikkeling, en kan, met eene centrale buis van alundum erin,

[1]) F. M. Jaeger, Anleitung u.s.w. (1913). pag. 36.

tot 1400° C., zonder deze tot 1650° C. worden gebezigd. De platinakroes staat op een verplaatsbaren drager uit gebranden magnesiet, welke op elke hoogte kan worden vastgeklemd aan het ijzeren statief A, dat ongeveer de helft lager is dan de gewoonlijk voor dit doel gebruikte statieven. [1])

De inrichting en bouw van het deel R is verder in fig. 3a en 3b



a. Fig. 3. *b.*

door eene konstruktie-figuur (b) en een zij-aanzicht (a) duidelijk gemaakt; de doorsnede b is gezien in een stand, loodrecht op dien van a.

Het apparaat bestaat uit twee cirkelronde metaalplaten P_1 en P_2, van

---

1) Zie noot 1 p. 338

welke P_2 met de daaraan bevestigde toevoerbuis S, om den halfbolvormigen knop Q in horizontale, en door 't aanschroeven van A_1 en A_2 ook in hellende ligging ten opzichte van P_1 gebracht kan worden. Tijdens het draaien van P_2 in een horizontaal vlak, glijden de schroeven A_1 en A_2, evenals de slechts aan één uiteinde bevestigde stalen veeren F_1 en F_2, langs de bovenste plaat P_1, terwijl het geheele bovenstuk dus in rust blijft. Het bleek noodig, om nog een derde schroef B aan te brengen: deze wordt tijdens het justeeren eerst geheel van P_1 losgedraaid, en eerst als P_1 en P_2 ten opzichte van elkaar in den gewenschten stand gekomen zijn, voorzichtig opgeschroefd, tot hij P_1 juist aanraakt. Aldus wordt de ligging der twee platen ten opzichte van elkaar gefixeerd. De leidingsbuizen S en Y zijn (wat in de figuur niet is aangegeven) rechthoekig naar boven omgebogen, en aldus met de spiraalbuizen G vast verbonden; op deze wijze wordt een scheeftrekken van 't apparaat bij het stellen der kapillaire buis, onder den invloed van de leidingsbuizen, verhinderd, terwijl toch de mikrometerschroef M haar taak kan blijven verrichten. Deze schroef M, welke met een trommel N en eene deeling D voorzien is, dient om beide platen P_1 en P_2 tegelijk in vertikale richting te kunnen verschuiven. Zij heeft een spoed van 1 m.M.; daar de trommel een in 100 deelen verdeelden rand D heeft, is eene vertikale verplaatsing van 0,01 m.m. nog te meten. Dit is meer dan voldoende, aangezien volgens de opgedane ervaring, eene instelling van de kapillaire buis op 't oppervlak der vloeistof, toch met geene grootere nauwkeurigheid dan circa 0,1 m.M. kan geschieden. Bij deze vertikale beweging blijven de knop N en de schroef M op hunne plaats, daar zij zich alleen in horizontale richting om 't vaststaande deel V van 't apparaat heen bewegen. Daarentegen wordt mèt de twee platen eene met millimeter-deeling voorziene lineaal Z mee verschoven, zoodat het aantal omwentelingen van N daaraan direkt afgelezen kan worden; de lengte van Z bedraagt cirka 30 m.M. De instelling op het vloeistof-oppervlak kan op verschillende wijze geschieden, hetzij visueel, hetzij met behulp van den manometer; dit zal te gelegener plaatse meer in 't bijzonder vermeld worden.

§ 6. Het bleek al spoedig, dat de vereffening der drukverschillen in de lange leidingen zóó langzaam geschiedde, dat daardoor aanzienlijke fouten in de metingen veroorzaakt moesten worden. Derhalve werden de kapillaire buizen, welke oorspronkelijk hier en daar in de apparaten aanwezig waren, alle verwijderd, en alle leidingen uit 5 m.M. wijde, naadlooze buizen saamgesteld, welker wand van te voren gasdicht was bevonden; deze buizen waren gedeeltelijk

van lood, gedeeltelijk uit aluminium vervaardigd [1]), en, zoo noodig, met asbestkoord dik omkleed. Nadat lange tijd besteed was geworden, om de geheele leiding absoluut lek-vrij te krijgen, bleek de manometer-aanwijzing zóó snel te geschieden, dat ze als oogenblikkelijk kon worden beschouwd, en geen fouten van dezen kant meer gevreesd behoefden te worden. Om de afzonderlijke gedeelten der buisleiding aan elkaar te koppelen, werden de uiteinden met loodrechte, ongeveer 1 c.M. in middellijn metende, glad afgedraaide koperen schijfjes voorzien, in welke een fijne cirkelronde groef was aangebracht; onder gebruikmaking van dik zacht papier of dunne micaschijfjes als tusschenlaag, werden de twee koperplaten, door eene omhullende krachtige schroefmoer tegen elkaar gedrukt, en vervolgens de geheele koppeling met eene dikke laag van hars en gele was van buiten bedekt. Ook na langdurig gebruik bleken deze koppelingen gasdicht te blijven.

§ **7**. Als meet-instrument voor de optredende maximale drukkingen, werd oorspronkelijk een kwikzilver-manometer gebezigd, van het door Scheel en Heuse [2]) aangegeven type; het toestel was in enkele details gewijzigd, doch bleek niet te voldoen wegens de omstandigheid, dat wegens de voortdurende veranderlijkheid van den druk tot op 't oogenblik, dat de maximale druk bereikt was, het aflezen van *twee* menisci zeer bezwaarlijk was. Daarom werd dit instrument, dat voor statische metingen uitstekend is, voor de ijkingen van den later gebruikten manometer gebruikt, en voor het hier beoogde doel een manometer gekonstrueerd, die op het principe der manometers met *twee* vloeistoffen gegrond was. Aangezien voor de metingen met organische vloeistoffen vermeden moest worden, om de leidingen met den damp eener afsluit-vloeistof te vullen, zoo kon alleen *kwik* voor dit doel in aanmerking komen. Als tweede vloeistof werd tenslotte zuiver *n-oktaan* gekozen: deze vloeistof is zeer bewegelijk, loopt buitengewoon fraai langs den glaswand af, en bleek in volkomen drogen toestand, ook na langdurige aanraking met een breed kwikzilver oppervlak, dit niet zwart te kleuren of te verontreinigen. De damspanning is bij 20° slechts 10,45 m.M., de viskositeit bij 23 C.

---

[1]) Aanbevelenswaardig voor dergelijke doeleinden kunnen ook buizen heeten, die uit *cellon* (*Rheinisch-Westfälische Sprengstoffefabrik A. G. in Cöln a/Rh.*) vervaardigd zijn, en in lauw water gebogen kunnen worden. De stof is dicht en onbrandbaar.

[2]) Scheel und Heuse, Ein heizbares Quecksilbermanometer für Drucke bis 100 m M; Mitt. aus d. Phys. Techn. Reichs-Anstalt, Zeits. f. Instr. **30** (2). 45. (1910).

slechts 0,0052 C.G.S., de oppervlakte-spanning bij 15° C. 21,3 erg c.M.[2], en de uitzettingskoëfficient 0,00118; het kookte na herhaald fraktionneeren bij 125° C. (758 m.M.), en had bij 25,°1 C. een specifiek gewicht van: $d_{4^0} = 0{,}6985$, d. i. 19,38 maal kleiner dan van kwikzilver bij dezelfde temperatuur. Deze verhouding treedt als volgt in de theorie van het instrument op:

Zij de doorsnede van de wijdere buis (fig. 4) D, en die van de kapillaire stijgbuis d; de kwikzilvermeniskus moge rechts a m.M. hooger staan dan links, zoodat de hoogte van 't oktaanzuiltje links, (tot c dus) $\frac{a}{\varepsilon}$ m.M. bedraagt, waarin $\varepsilon = \frac{1}{19{,}38} = 0{,}0516$.

Laat Δp de overdruk zijn (in m.M. kwik uitgedrukt), die rechts heerschen moet, opdat daar het kwikzilveroppervlak juist 1 m.m. zal dalen. Het kwik links zal dus ook 1 m.M. stijgen, en het oktaan van c tot c' ($= \Delta h$ m.M.), over $\frac{D}{d}$ m. M.

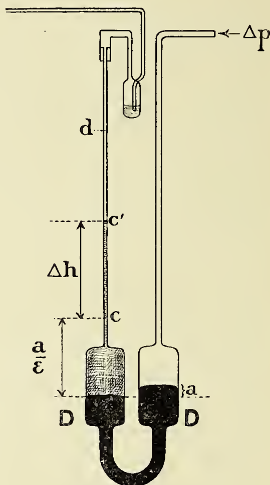


Fig. 4.

Het niveau-verschil der beide kwikoppervlakken is nu $(a-2)$ m.M, en de oktaanzuil links $= \left(\frac{a}{\varepsilon} - 1 + \frac{D}{d}\right)$ m.M., welke overeenkomt met een kolom kwikzilver van $\left(\frac{a}{\varepsilon} - 1 + \frac{D}{d}\right)\varepsilon =$ $= \left(a - \varepsilon + \frac{D}{d}\varepsilon\right)$ m.M. Derhalve is de benoodigde overdruk Δp rechts, gelijk aan: $\left(a - \varepsilon + \frac{D}{d}\varepsilon\right) - (a-2)$ m.M. $= 2 + \varepsilon\left(\frac{D}{d} - 1\right)$ m.M.

Derhalve is:

$$\frac{\Delta p}{\Delta h} = \frac{2 + \varepsilon\left(\frac{D}{d} - 1\right)}{\frac{D}{d}} = 2\frac{d}{D} + \varepsilon\left(1 - \frac{d}{D}\right) = \varepsilon + (2 - \varepsilon)\frac{d}{D},$$

en dus:

$$\Delta p = \left\{\varepsilon + (2-\varepsilon)\frac{d}{D}\right\} \times \Delta h.$$

De omgekeerde waarde van de tusschen {} geplaatste uitdrukking, kan als de „vergrootingsfaktor F" van het instrument beschouwd worden. Bij kleine waarden van ε, is $(2-\varepsilon)$ weinig van 2 verschillend; zoodat dan $\frac{d}{D}$ zoo klein mogelijk dient gemaakt te worden, om F zoo groot mogelijk te doen worden.

Bij het hier gebezigde instrument bleek door voorloopige metingen $d = 2{,}406$ m.m², en $D = 1257{,}36$ m.m² te zijn; $\frac{d}{D}$ dus: 0,00191, en $F =$ c.a. 18. De reproduceerbaarheid van den maximaaldruk bleek in vele gevallen tot op 0,1 m.M. oktaan mogelijk te zijn, wat met 0,005 m.M. kwikdruk korrespondeert.

De definitieve vorm van den manometer, gelijk hij voor alle metingen werd gebezigd, is in fig. 5 weergegeven; deze vorm is het resultaat van talrijke proefnemingen en wijzigingen. De manometerbuis A is uit de beste kwaliteit glas vervaardigd en verbindt twee

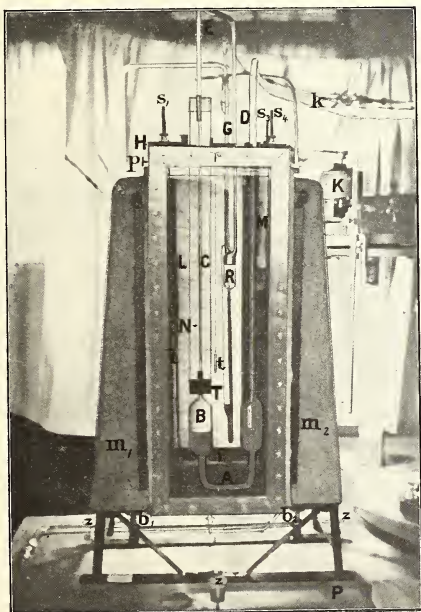


Fig. 5.

vaten *B* van ca. 39,9 m.M. middellijn, en 1,2 m.M. wanddikte. De vaten *B* moeten zorgvuldig worden uitgekozen, en over hunne geheele lengte volkomen cylindrisch zijn; daar de hoogte ongeveer 100 m.M. bedraagt, is het niet gemakkelijk zoodanige buis-stukken te vinden. Ook de kapillaire stijgbuis, die 1,7 tot 1,8 m.M. inwendige middellijn bij 9,5 m.M. wanddikte heeft, moet voor precisiemetingen geschikt, en zorgvuldig uitgemeten zijn; hare lengte is 600 m.M. Eene even lange, ca. 7 m.M. wijde buis *D* dient voor de aansluiting aan de leiding naar 't gasbellen-apparaat. De kapillaire buis *C* is bovenaan met een over den wand heengeschoven zilveren buisje *E* afgesloten, dat door middel van een zilveren kapillair met *C* in verbinding staat; het kan gemakkelijk worden afgenomen. De buis *C* is bovenaan op ca. 10 m.M. verwijd, en zoo met 't zilveren buisje afgesloten, dat geen stof de kapillair binnendringen kan, terwijl het anderzijds met een klein reservoir *R*, half gevuld met oktaan, verbonden is, dat dienen moet, om een eventueel verdampen van de vloeistof in *C* zooveel mogelijk te verhinderen; daarom is *R* in denzelfden thermostaat als de manometerbuis geplaatst, terwijl de verbinding van *R* met de buitenlucht (of stikstofatmosfeer) geschiedt door middel van een verstelbare, wijde kapillair *G*, die in eene wijde buis mondt, welke met eene driehalzige, ongebluschte kalk bevattende flesch is verbonden, en met een kwikmanometertje, eene droogbuis, en eene aanvoerleiding naar 't stikstofapparaat is voorzien. In fig. 1 is 't reservoir met *C*, de zilverkapillair met *S*, de driehalzige flesch met *J* aangegeven, terwijl de manometer *w*, de droogbuis z_2 en de leidingen daar *Q* en *H* zijn genoemd. De manometer is in een glycerine-thermostaat gebouwd, welke van het type der dilatometer-thermostaten (*Köhler*) is, doch daarvan in konstruktie merkbaar verschilt. De handelsthermostaten van deze soort zijn nl. voor het doel geheel ongeschikt, daar ze òf meestal lek zijn, òf 't al spoedig worden; bovendien zijn ze voor glycerine, dat hier wegens zijn brekingskoëfficient en geringe vluchtigheid gekozen werd, onbruikbaar, aangezien deze het kit der glazen wanden oplost. Daarom werden twee rechthoekige messingranden van 3 c. M. breedte op den thermostaat gesoldeerd en volkomen glad afgeschaafd. Zij hadden eene sponning van ca. 5 m.M. diep en 1 c.M. breed; daarin werden met eene laag van zeer dun guttapercha en met behulp eener kaoutschouk-oplossing (in CS^2), twee spiegelglasruiten bevestigd, en vervolgens werd, na een tweede laag dunne kaoutschouk-membraan, een eveneens vlak afgeschaafd messingraam gelijkmatig daartegenaan gedrukt met behulp van een veertigtal koperen schroeven. De thermostaat bevat 22 kilo glycerine, en lekt, ook na

F. M. JAEGER. „Onderzoekingen over de Temperatuurcoëfficienten der vrije oppervlakte-energie van vloeistoffen bij temperaturen tusschen −80° en 1650° C." I. Methode en Apparatuur.

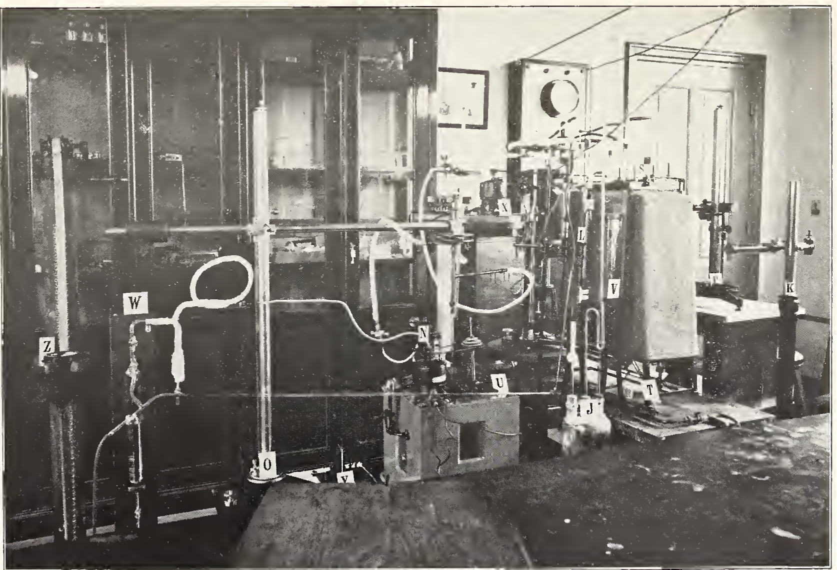


Fig. 6.

zeer langdurig gebruik, niet. Met behulp van een toluolregulator T, een turbine-roerder M met motor K, en een paar thermostaatbrandertjes b_1 en b_2, wordt het instrument op 25,°1 C. ± 0,°1 gehouden, L is een in 0,°1 C. gedeelde thermometer. De drager F is met behulp van vier bewegelijke stangen l aan den deksel H opgehangen; de manometer kan dus met behulp der schroeven s_1, s_2, s_3 en s_4, in vertikalen stand gebracht worden. Vlak achter de kapillaire stijgbuis C is eene spiegelglasschaal N aangebracht, welke eene door de Compagnie Génévoise, met zeer fijne (3 mikron) streepen uitgevoerde verdeeling heeft, en die in 0,2m.M. gedeeld is. De schaal wordt met een kijker met okulairmikrometer van dezelfde firma, op ca. 2 M. afstand, afgelezen; de vergrooting van den kijker is ca. 25 maal. Tijdens de meting wordt de motor K even stilgezet, daar de geringe trillingen bij de aflezingen toch nog te hinderlijk zijn. De thermostaat is met vilt bekleed; het verdient aanbeveling, om ook 't niet gebruikte deel der glaswanden, met vilt-bedekkingen tegen warmte-wisseling met het vertrek te beschutten. Achter den manometer is eene matglazen plaat aangebracht, welke door twee lange buisvormige metaaldraadlampen, ieder van c.a. 50 N.-kaarsen, verlicht wordt. Tusschen de lampen en den thermostaat is een groote planparellelle watertrog geplaatst, om de warmtestraling naar den thermostaat te verhinderen. Bij deze belichting teekenen zich de fijne deelstrepen, en de oktaanmeniskus zeer scherp en zonder merkbare parallaxe, tegen den lichten achtergrond af; de instelling kan aldus buitengewoon scherp geschieden met behulp van den bewegelijken draad van den okulairmikrometer. Eene aflezing op minder dan 0,1 m.M. is echter onnoodig gebleken, aangezien de gemiddelde schommelingen bij de achtereenvolgende bepalingen van denzelfden maximaaldruk H, cirka ± 0,05 m.M. bedroegen, en de onzekerheid dus ca. 0,1 m.M. bedraagt.

§ 8. De vertikaalplaatsing van de kapillaire buis geschiedde met behulp van een kwikspiegel; men brengt door de schroeven A_1 en A_2 (fig. 3b) de kapillaire buis in zóódanigen stand, dat zij in het verlengde van haar spiegelbeeld komt, en fixeert dan den stand der platen P_1 en P_2 met behulp van schroef B. De kapillaire buis zelf was oorspronkelijk van iridiumvrij platina vervaardigd; daar dit te zacht bleek, werd eene legeering met 10°/₀ of 20°/₀ rhodium benut. Het is onmogelijk, om van de mechanische werkplaatsen goede kapillairen te verkrijgen. Daarom werd de kapillair met zijn verwijd (ca. 6 m.M.) boveneinde, direkt van *Heraeus* betrokken, en werd het uiteinde eerst op de bank konisch en scherp afgedraaid, en zoo noodig op een olie-steen nageslepen. Het is met wat oefening aldus

mogelijk, om onbruikbare kapillairen weer snel te herstellen, en bij een randsnede van ca. 0,01 m.M. dikte, eene doorsnede te verkijgen welke in de verschillende richtingen niet meer dan c.a 0,002 m.M. van den cirkelvorm afwijkt. De opening werd met behulp van een horizontaal mikroskoop, met mikrometerokulair, beweegbaren draad en trommel voorzien, in tien of twaalf richtingen gemeten; deze getallen werden in 't kwadraat verheven en opgeteld, de som door het aantal gemeten diameters gedeeld, en de vierkantswortel uit het quotient als de te bezigen waarde van $2r$ aangenomen. Met het oog op de metingen bij zeer hooge temperaturen, en de noodzakelijkheid om telkens weer de kapillair bij te slijpen, werden geen buizen beneden 0,040 c.M. straal gebezigd.

De platina-rhodium-kapillair eindigt aan de bovenzijde in een gepolijste, zeer vlak afgedraaide koperen schijf; ook de buis van 't justeer-apparaat R draagt zulk eene cirkelronde plaat. Een zeer dun cirkelrond ringetje van mica wordt als tusschenlaagje gebezigd, en de kapillaire buis aan het gasbellen-apparaat vastgeschroefd; met een paar zeskantige sleutels trekt men de twee platte uiteinden dan gasdicht aan elkaar. Deze sluiting is zeer volkomen, en geeft, wanneer ze goed gekontroleerd wordt, nimmer aanleiding tot lekkage.

§ **9**. De temperatuurmeting geschiedde met thermoelement en kompensatiebank, op de wijze, welke aan dit laboratorium steeds gevolgd wordt [1]). Oorpronkelijk was het mijn plan, den platinadraad van 't thermoelement eenvoudig aan de platina-rhodiumbuis vast te smelten, en dus deze laatste als den éénen draad van 't thermoelement te bezigen. De moeilijkheid eener volkomen isolatie echter bij zeer hooge temperaturen, deed dit denkbeeld vervallen; het thermoelement, met kapillairen uit Marquardt'sche massa geisoleerd, werd met platina-draden aan de kapillaire buis vastgebonden, en met den ijsketel Y (fig. $2a$) verbonden. De draden van het element zijn, vanaf de soldeerplaats, over ongeveer 5 c. M. onbedekt; deze soldeerplaats bevindt zich met den scherpen rand der kapillaire buis in hetzelfde horizontale vlak, en in de onmiddellijke nabijheid van de opening. Het spreekt vanzelf, dat alle platina-deelen binnen den oven (kroezen, draden, enz.), uit iridiumvrij platina moeten zijn vervaardigd, om besmetting der thermo-elementen te voorkomen.

§ **10**. De instelling van de kapillaire buis, ten opzichte van het vloeistof-oppervlak, geschiedt nu zoo, dat men het vloeistof-oppervlak

[1]) F. M. Jaeger, Anleitung u. s. w. (1913), zie p. 16—24.

sterk belicht, en nu waarneemt, wanneer de kapillair zijn spiegelbeeld juist aanraakt. Bij temperaturen boven 500° C. is meestal geene belichting noodig, boven 1000° C. nimmer: de vloeistof straalt dan genoeg licht uit, om de aanraking met het vloeistof-oppervlak buitengemeen scherp te kunnen waarnemen. Als echter de temperatuur 1400° of hooger wordt, is het veelal onmogelijk, om het uiteinde der kapillaire buis nog langer te onderscheiden: in die gevallen moet de instelling met behulp van den manometer (zie beneden) geschieden.

Deze visueele methode brengt, bij genoegzame oefening, eene onzekerheid mede van ca. 0,1 m.M., wat bij organische vloeistoffen met eene onnauwkeurigheid van ca. 0,006 tot 0,008 m.M. kwikzilverdruk kan gepaard gaan in de bepaling van den maximaaldruk *H*. De hierdoor veroorzaakte procentische fout in de waarneming is ongeveer: 0,4 tot 0,7 %; deze onzekerheid in de instelling van de kapillaire buis op 't oppervlak bleek dan ook de voornaamste, en niet verder te elimineeren bron van fouten te zijn.

Men kan de kapillaire buis ook tot vlak boven de vloeistofoppervlakte brengen, wat stikstof laten toestroomen, en nu aan den manometer de plotselinge drukstijging waarnemen, als de kapillair zoover naar beneden geschroefd is, dat juist het vloeistofapparaat geraakt wordt. Langs dezen weg werd het doel eveneens vaak benaderd; de onzekerheid bleek daarbij echter van dezelfde orde te zijn als bij de visueele methode. Bij deze wijze van werken dient men zich er bovendien goed van te overtuigen, dat men niet misleid wordt door het in de kapillaire buis achtergebleven kolommetje opgestegen vloeistof, en moet men dit dus eerst wegblazen met behulp van een krachtigen gasstroom

§ **11**. De ijking van den manometer geschiedde door onmiddellijke vergelijking met den kwik-manometer, welke met den kathetometer werd afgelezen, aangezien eene direkte verdeeling niet beschikbaar was. De parallaxe was uiterst gering; de scherpe instelling op de kwikmenisci werd zeer bevorderd door 't achterplaatsen van een diffuus belicht, half transparant scherm, waarop onder ca. 25° met den horizont, schuine zwarte strepen getrokken waren, wier spiegelbeeld in de kwik-oppervlakte vervormd werd tot zeer fijne en scherpbegrensde, donkere lijnen. Nadat een bepaalde overdruk was aangebracht, werden door twee waarnemers *gelijktijdig* beide manometers afgelezen; de beide instrumenten waren door eene korte, zeer wijde, en tegen temperatuurwisselingen beschermde buis met elkaar verbonden. Als voorbeeld moge de volgende reeks waarnemingen dienen:

	Kwikzilvermanometer.		*Oktaanmanometer (25° C.)*
Temperatuur:	*Waargenomen druk:*	*Druk bij 0° C.*	*Stijghoogte van het oktaan in m.M.*
12,°4	7,00	6,99	124,8
12,°6	10,23	10,21	181,8
12,°9	12,45	12,43	220,8
12,°3	9,13	9,11	162,2
12,°6	13,14	13,12	235,3
13,°0	13,78	13,75	245,0
13,°1	12,44	12,42	219,9

Eene stijging van het oktaan over 1 m.M. is dus aequivalent aan een overdruk van 0,0561 $\pm$ 0,0003 m.M. kwikzilver (=74,8$\pm$0,4 Dynes).

Nadat de metingen, aan zuiver *water* verricht, zoo volkomen overeenstemden met die van VOLKMANN, BRUNNER, WORLEY, e. a., werd voortaan de ijking telkens herhaald, door de bepaling van χ voor zuiver water bij een drietal temperaturen. De vergrootingsfaktor F van den manometer bleek trouwens betrekkelijk weinig te veranderen: in October 1913 was hij bijv.: 17,91 in Februari 1914 : 17,86; in Juni 1914 : 18,10; enz.

§ **12.** De onderzochte gesmolten zouten bevonden zich meestal in kroezen uit iridiumvrij platina; voor de organische vloeistoffen werden glazen vaten van den in fig. 7 afgebeelden vorm gebruikt.

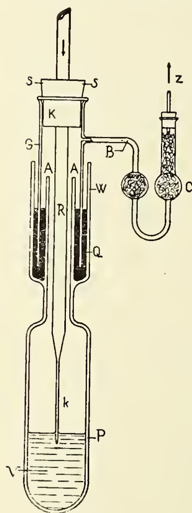


Fig. 7.

Een cylindrisch glazen vat P, met ronden bodem, heeft een vernauwden hals A; daaromheen is een wijdere beker W aangesmolten. Eene buis G is met een stop K gesloten, welke vast om de platina-kapillair heen bevestigd is; G heeft eene zijbuis B, waaraan een met ongebluschte kalk C voorzien droogbuisje is aangebracht, dat in Z, met de atmosfeer in verbinding staat.

Het vat P wordt gereinigd, zorgvuldig gedroogd, en zoo mogelijk met den damp der kokende vloeistof V gedurende eenigen tijd uitgewasemd; dan wordt het met eene versche hoeveelheid van V gevuld, in W wordt eene laag droog kwikzilver Q gebracht, de buis in den thermostaat geplaatst, en de kapillair, met daaraan bevestigd stuk GBC zóóver neergelaten, tot G in het kwik gedompeld is. Als V dan eene konstante temperatuur verkregen

heeft, wordt de kapillair zóóver neergeschroefd als noodig is, om k in het vloeistofoppervlak te brengen; de kwik-afsluiting laat genoegzame bewegingsvrijheid toe, de vloeistof is van de lucht afgesloten [1]), en de uit k uittredende stikstofbelletjes kunnen langs C en Z_1 vrij ontsnappen. Alle verbindingen met de buitenlucht trouwens, welke in de leidingen van fig. 1 voorkomen, zijn met droogbuizen met ongebluschte kalk voorzien.

§ **13**. De metingen geschiedden nu steeds zóó, dat vóór en na elke aflezing op den manometer, het nulpunt weder werd gekontroleerd. Voor dien tijd moet men zich ervan overtuigen, dat alle leidingen (fig. 6) lekvrij zijn, en dat eene verdere verkleining van de toestroomingssnelheid van het stikstofgas *geen* invloed meer heeft op de waarde van den afgelezen maximaaldruk H. De vloeistof in den manometer valt, nadat de hoogste stand bereikt is, plotseling tot zekere hoogte terug, welke afhankelijk is van de gassnelheid, en begint dan weer langzaam te stijgen. Door de ervaring leert men aan de wijze van beweging van de oktaanzuil zien, òf de waarneming goed is, of niet; tenslotte is de reproduceerbaarheid van H, ook bij verandering van de toestroomingssnelheid binnen zekere grenzen, het afdoende kriterium voor de beantwoording der vraag, of men den reëelen evenwichtsdruk in 't gasbelletje gemeten heeft. Den invloed van de verandering der indompelingsdiepte i op den afgelezen manometerdruk bepaalt men, door de kappillaire buis over bepaalde, aan de mikrometerschroef N (fig. $3a$) afgelezene afstanden, dieper in de vloeistof te dompelen, en daarna de aflezingen op den manometer telkens te herhalen.

Bij de berekeningen is 1 m.m. kwikzilverdruk (0° C.) steeds equivalent aan **1333.2** Dynes gesteld; de oppervlakte-energie is uitgedrukt in Erg per vierkanten c.M. [2]).

§ **14.** Ter illustratie van de algemeene aanwendbaarheid der methode bij alle temperaturen tusschen $-80°$ C. en $+1650°$ C., zullen in het volgende alvast enkele weinige voorbeelden gegeven worden, betrekking hebbende op het *water*, op enkele *kolloïdale oplossingen*, op enkele *organische vloeistoffen*, en op enkele *gesmolten zouten*. Voor zooverre bij de koolstofderivaten de formules voor de thermische uitzetting goed bekend waren, zijn de specifieke gewichten, na kontrôle bij 25° C. (door pyknometrische bepaling), daaruit berekend.

---

[1]) Desgewenscht toch kan de lucht in het vat P eerst door een stikstofstroom verdreven worden.

[2]) De uitkomst is trouwens *numeriek* dezelfde, als voor „Dynes per c.m.".

In andere gevallen werd de dichtheid bij 25°, 50° en 75° C bepaald, en daaruit eene quadratische betrekking met drie konstanten afgeleid, welke dan voor de berekening der specifieke gewichten verder dienst deed. Bij de gesmolten zouten zullen alle specifieke gewichten volgens eene later te beschrijven methode bepaald worden. Het heeft geen zin, om de dichtheid in meer dan drie decimalen te benutten, daar de waarnemingsfouten steeds te groot zijn, om den invloed van meerdere decimalen van eenige werkelijke beteekenis te achten.

§ 15. I.

WATER: H_2O.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM.²
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
0.4°	2.593	3457.2	75.8	1.000	521.0
2	2.583	3443.7	75.5	1.000	518.9
16.4	2.498	3330.4	73.0	0.999	502.1
18.4	2.488	3317.0	72.7	0.999	500.0
25	2.456	3274.8	71.7	0.997	493.6
35	2.398	3197.2	70.0	0.994	483.1
37.8	2.383	3177.0	69.7	0.993	481.3
55	2.291	3055.0	66.9	0.986	464.3
74.2	2 178	2903.7	63.6	0.975	444.8
98.5	2.014	2688.2	58.8	0.960	415.8
99.9	2.004	2671.8	58.5	0.959	414.0

Molekuulgewicht: **18.02.** Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De waarde voor χ bij 20° C. is derhalve **72.6** Erg. cm.²; zij is waarschijnlijker, dan de soms aangenomen [1]) waarde: **75.** De hier medegedeelde getallen stemmen volkomen overeen met die van VOLKMANN [2]) (1880), BRUNNER [3]) (1847) en WORLEY [4]) (1914), doch wijken van die van RAMSAY en SHIELDS [5]) vrij sterk af.

[1]) FREUNDLICH, Kapillarchemie (1909), p. 28.

[2]) VOLKMANN, Wied. Ann. **11**, 177, (1880); **17**, 353, (1882); **53**, 633, 644, (1894); **56**, 457, (1895); **62**, 507, (1897); **66**, 194, (1898).

[3]) BRUNNER, Pogg. Ann. **70**, 481, (1847).

[4]) WORLEY, Journ. Chem. Soc. **105**, 266, (1914).

[5]) Van de andere, in de figuur aangegeven punten, beteekenen: W = WEINBERG, Z. f. phys Chem. **10**, 34, (1892); S = SIEG, Diss. Berlin, (1887); R = RAYLEIGH, Phil. Mag. (5), **30**, 386, (1890); Ss = SENTIS, Ann. de l'Univ. Grenoble, **9**, 1, (1887); H = PROCTOR HALL, Phil. Mag. (5), **36**, 385, (1893); M = MAGIE, Wied. Ann. **25**, 421, (1885). Deze gegevens zijn met behulp van zeer verschillende arbeidsmethoden verkregen; ze liggen blijkbaar vrij aanzienlijk uiteen.

De kromme (fig. 8) is duidelijk *hol* naar de temperatuur-as toe; de temperatuur koëfficient van χ is klein, en bedraagt tusschen **0.9** en **1.05** Erg. per 1° C.

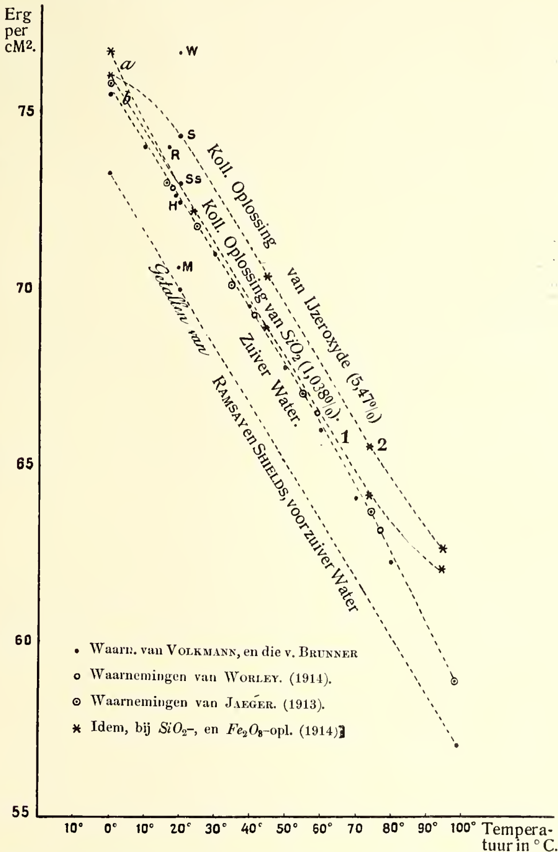


Fig. 8. Oppervlaktespanning van Water, bij verschillende temperaturen, en die van kolloidale oplossingen van kiezelzuur en van ijzeroxyde.

Voorts zijn in de figuur weergegeven de overeenkomstige kromme lijnen voor eene *kolloidale oplossing van ijzeroxyde* en voor eene *kolloidale oplossing van kiezelzuur*; beide oplossingen waren door

voortgezet dialyseeren zooveel mogelijk van elektrolyten bevrijd.

Het blijkt, dat ofschoon de afwijkingen der waarden voor χ van die voor zuiver water slechts gering zijn, toch beide krommen duidelijk ietwat *boven* die voor 't zuivere oplosmiddel gelegen zijn. De temperatuurkoëfficienten zijn analoog aan die van het oplosmiddel; echter dient opgemerkt te worden, dat bij de ijzeroxyde-sol werd waargenomen, dat eene oplossing die eenmaal op hoogere temperatuur was gebracht, en wier oppervlakte-spanning dan wederom bij lagere temperatuur werd gemeten, daarvoor eene ietwat verschillende waarde leverde, dan de oorspronkelijke, welke aan de versche oplossing gemeten was.

Ofschoon de ijzeroxyde-sol tot bij hoogere temperaturen bestendig is, en niet koaguleert, zoo schijnt toch de verwarming daarin eene irreversibele verandering teweeg te brengen, die zich in de gewijzigde grootte der oppervlakte-spanning verraadt.

De methode is blijkbaar dus tevens geschikt, om kolloïdale oplossingen van allerlei soort op hunne oppervlakte-spanning te onderzoeken; het voornemen bestaat, om op deze wijze deze voor de kolloïdchemie zoo belangrijke grootheid bij eene uitgebreidere reeks van kolloïden te meten.

§ 16. *Alifatische Verbindingen.*

II.

Aethylalkohol : $C_2H_5 . OH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
−79°	1.066	1421.2	30.6	0.886	426.2
−24	0.881	1174.5	25.2	0.820	369.6
0.1	0.825	1036.5	23.3	0.807	345.4
25	0.746	995.7	21.3	0.786	321.4
35	0.724	965.2	20.6	0.777	313.1
55	0.667	889.2	19.1	0.759	294.9
74.5	0.617	822.6	17.6	0.741	276.1

Molekuulgewicht: **46.05**. Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De alkohol was volkomen watervrij, en werd ook steeds in met droog-inrichting voorziene vaten bewaard. Bij het kookpunt (78°.4 C.) is de waarde van χ: 17.0 Erg. per cM². De gemiddelde temperatuurkoëfficient van μ is slechts: **0.94** Erg.

III.

Azijnzuur: $CH_3 . COOH$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
26°	0.943	1257.2	27.0	1.046	401.7
34.6	0.914	1218.5	26.1	1.039	390.1
55	0.842	1122.3	24.0	1.022	362.7
70	0.787	1049.3	22.4	1.010	341.2
98.5	0.691	921.3	19.7	0.987	304.7

Molekuulgewicht: **60.03**. Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zuur was door afwisselend uitvriezen en distilleeren gezuiverd, was volkomen watervrij, en kookte bij 118°.1 C. De temperatuurkoëfficient is tusschen 26° en 55° C.: **1.3**, en behoudt deze waarde tot aan 't kookpunt; de oppervlakte-energie χ bedraagt hier: **17.7** Erg. per cM².

Ofschoon 't azijnzuur zeker eene gradueel dissocieerende stof is, en dan ook een kleinen temperatuurkoëfficient heeft, blijft deze *konstant*, in tegenstelling van de gevallen, waarin de betr. kromme hol of bol is.

IV.

Malonzure Diaethylester: $COO(C_2H_5) . CH_2 . COO(C_2H_5)$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−19°.9	1.237	1649.2	35.5	1.095	985.3
0.7	1.167	1555.8	33.5	1.075	941.2
8.5	1.142	1523.2	32.9	1.068	928.4
25.2	1.077	1435.9	31.0	1.050	884.8
34.5	1.044	1391.9	30.0	1.041	861.2
50.1	0.994	1325.2	28.5	1.025	826.6
69.2	0.920	1226.8	26.3	1.005	772.9
102	0.804	1071.8	23.0	0.969	692.5
124.5	0.723	963.9	20.6	0.945	630.7
144	0.660	880.2	18.8	0.924	584.3
148.7	0.649	866.4	18.5	0.919	577.1
171	0.571	761.6	16.2	0.896	513.9

Molekuulgewicht: **160.1** Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De ester kookte konstant bij 197°.3 C.; hij smelt bij —50° C.
Bij het kookpunt is χ cirka: **13.7** Erg. per cM.²
De temperatuurkoëfficient van μ bedraagt gemiddeld: **2.52** Erg.

§ 17. *Aromatische Verbindingen.*

V.

Benzol: C_6H_6.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
5.4°	1.077	1436.7	30.9	0.895	607.7
9.5	1.055	1406.5	30.2	0.889	596.6
25.1	0.969	1291.9	27.7	0.873	553.8
35	0.920	1226.5	26.3	0.862	530.3
55	0.836	1114.6	23.8	0.841	487.8
74.6	0.757	1009.2	21.6	0.817	451.4

Molekuulgewicht: **78.05**. Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het verband tusschen μ en t is niet lineair, ofschoon de gemiddelde temperatuurkoëfficient om de waarde **2.0** Erg heenslingert: tusschen 5° en 25° is hij: ca. **2.65**; tusschen 25° en 55° C.: **2.12**; en tusschen 55° en 75° C.: **1.95** Erg. Bij het kookpunt (80.°5 C.) is de waarde van χ: **20.7** Erg.

VI.

Anisol: $CH_3 . O . C_6H_5$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−21°	1.375	1833.6	39.3	1.029	874.8
0.4	1.303	1741.7	37.3	1.010	840.6
25	1.210	1613.1	34.6	0.937	791.9
45	1.137	1516.5	32.5	0.970	752.5
74.4	1.022	1332.5	29.1	0.942	687.0
90.8	0.962	1282.2	27.4	0.927	653.9
110	0.875	1167.3	24.9	0.907	602.9
134.7	0.765	1020.2	21.7	0.883	535.3
151	0.700	932.9	19.8	0.865	494.8

Molekuulgewicht: **108.06**. Straal van de kapillaire buis: 0.04352 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 151.°7 C.; bij −50 C. kristalliseert ze tot eene fraaie, harde kristalmassa. De temperatuurkoëfficient voor μ stijgt (evenals bij 't water), mèt de temperatuur: van −21° tot 45° C.: **1.88**; van 45° tot 90.°8 C.: cirka **2.14**; en van 90.°8 tot 151° C. gemiddeld: **2.63**.

VII.

PHENETOL: $C_2H_5 . O . C_6H_5$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−21°	1.289	1718.5	36.8	1.006	902.1
0.3	1.213	1617.7	34.6	0.986	859.6
25.2	1.117	1489.0	31.8	0.962	803.1
45	1.037	1383.3	29.5	0.943	755.0
74.3	0.931	1240.8	26.4	0.914	689.9
90.6	0.875	1167.3	24.8	0.899	655.3
110	0.813	1084.6	23.0	0.889	612.3
134.7	0.734	979.0	20.7	0.855	565.6
150.1	0.687	915.9	19.3	0.849	529.8
160.5	0.651	868.6	18.3	0.839	506.3

Molekuulgewicht: **122.1**. Straal van de kapillaire buis: 0.04352 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 168°, en wordt bij —50° C. vast tot een aggregaat van lange, kleurlooze kristalnaalden. De temperatuur-koëfficient van μ is zoo goed als konstant te beschouwen, en gemiddeld cirka: **2.14** Erg.

VIII.

ANETHOL: $CH_3O . C_6H_4 . CH : CH . CH_3$ (1 – 4)

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM.²
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
*24°.7	1.267	1689.2	36.2	0.988	1021.8
*45.5	1.188	1583.8	33.9	0.969	969.1
*75.1	1.078	1438.4	30.7	0.944	893.0
*94.2	1.017	1355.7	28.9	0.927	850.9
115	0.929	1239.0	26.9	0.903	803.0
135.1	0.865	1153.4	25.0	0.890	756.4
160.9	0.787	1049.8	22.7	0.867	698.9
192.8	0.689	919.1	19.8	0.838	623.6
212.7	0.625	833.5	18.0	0.820	575.6
230	0.588	783.9	16.9	0.809	544.9

Molekuulgewicht: **148.1**. Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was de straal echter: 0.04352 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookt konstant bij 230°.5 C.; het smeltpunt is: 21°.5 C. Van 25° tot 75° C. is de temperatuurkoëfficient van μ cirka: **2.53**; later vrijwel konstant: **2.25**. Bij 't kookpunt is χ gelijk aan: **16.8** Erg per cM.²

IX.

GUAJACOL: $CH_3O_1 . C_6H_4 . OH_2$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM.^{2}	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM.^{2}
26°	1.377	1836.4	43.3	1.128	994.0
45.5	1.302	1736.4	40.9	1.109	949.6
66.5	1.224	1632.4	38.4	1.088	902.9
86	1.156	1540.7	36.2	1.068	861.8
106	1.087	1449.1	34.0	1.048	819.7
125	1.024	1365.8	32.0	1.029	780.9
146	0.954	1265.9	29.6	1.008	732.4
166	0.874	1166.0	27.2	0.988	682.1
184	0.803	1070.2	24.9	0.970	632.1
206	0.718	957.7	22.3	0.948	574.8

Molekuulgewicht: **124.06**. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 24 mM. druk kookte de stof bij 106.°5 C.; 't smeltpunt is 32° C. De temperatuurkoëfficient van μ is tusschen 26° en 146°: gemiddeld **2.17**; van 146° tot 206° C. is de kromme zwak konvex naar de t-as, en de koefficient is dan: ca. **2.66** Erg.

X.

RESORCINE MONOMETHYLAETER: $C_6H_4 (OH)_{(1)} . (OCH_3)_{(3)}$

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM.^{2}	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM.^{2}
—20°	2.622	3495.6	83.1	1.181	1850.1
0	1.636	2181.1	51.6	1.161	1161.9
25.9	1.462	1948.8	46.0	1.136	1051.0
45.9	1.380	1840.5	43.4	1.119	1001.6
66.5	1.318	1757.3	41.4	1.102	965.2
86.5	1.252	1669.7	39.3	1.082	927.5
107	1.196	1594.9	37.5	1.061	896.7
125	1.140	1519.9	35.7	1.044	862.9
146	1.075	1433.2	33.6	1.023	823.2
166	1.009	1345.0	31.5	1.003	782.0
184	0.956	1274.2	29.8	0.986	748.2
206	0.862	1149.4	26.8	0.965	682.6

Molekuulgewicht: 124.06. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De waarnemingen boven 180° C. hebben betrekking op de stof, nadat eene gradueele ontleding, onder bruinkleuring der vloeistof, was ingetreden. Bij —79° C. wordt de stof tot een glas, zonder te kristalliseeren; ook bij 0° en —20° C. is de inwendige wrijving nog buitengewoon groot. De vloeistof kookt in eene koolzuuratmosfeer van 25 mM. druk bij 144° C.

XI.

Resorcine Dimethylaether: $(CH_3O)_{(1)} . C_6H_4 . (OCH_3)_{(3)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM³.
−22°	1.520	2026.5	44.3	1.104	1107.9
0	1.419	1892.3	41.3	1.084	1045.6
25	1.325	1766.2	38.6	1.064	989.4
45.3	1.250	1667.0	36.4	1.046	944.3
71.5	1.166	1554.4	33.9	1.022	893.2
90.1	1.090	1453.2	31.7	1.004	844.6
116	1.007	1342.7	29.2	0.980	790.6
135.3	0.943	1257.0	27.3	0.963	747.9
*162.1	0.781	1041.0	24.4	0.939	679.8
*189.9	0.700	932.8	21.8	0.914	618.4
*210	0.637	849.5	19.8	0.894	570.0

Molekuulgewicht: **138.08**. Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met een * gemerkte waarnemingen was $r = 0.04803$ cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 214°.5 C.; na onderkoeling tot −76° C. stolde zij tot kristallen, die bij −52° C. smelten. Bij lage temperaturen, tot 0° C. is de temperatuurkoëfficient van μ vrij groot: **2.83** Erg.; later echter is hij vrij konstant gelijk aan: **2.25** Erg.

XII.

Hydrochinon Dimethylaether: $C_6H_4(OCH_3)_2$. (1.4)

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
66°	1.106	1474.5	34.7	1.036	905.4
86.5	1.031	1374.1	32.3	1.008	858.3
106	0.974	1299.2	30.5	0.990	820.3
125	0.909	1213.8	28.4	0.976	771.1
146	0.843	1124.4	26.4	0.957	726.2
166	0.775	1032.7	24.2	0.938	674.7
184	0.709	945.3	22.1	0.921	623.7
206	0.628	837.0	19.5	0.901	558.4

Molekuulgewicht: **138.08**. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof smelt bij 56° C., en kookt onder verminderden druk (20m M.) bij 109° C. Bij 't afkoelen ontstaat eerst een glas, dat daarna tot fijne naalden kristalliseert. Tusschen 66° en 106° is de temperatuurkoefficient van μ ongeveer **2.11**; tusschen 106° en 166°; ongeveer: **2.46**; en tusschen 166° en 206°; ca. **2.88** Erg. De betr. kromme is dus hol naar de t-as.

§ 18. *Heterocyklische Verbindingen.*

XIII.

PYRIDINE: C_5H_5N.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—79°	1.698	2263.8	48.9	1.078	827.8
—20.5	1.430	1906.5	41.1	1.018	722.9
0.1	1.329	1771.8	38.1	0.998	679.0
25	1.215	1619.8	34.9	0.975	631.8
35	1.177	1569.2	33.8	0.962	607.3
55	1.099	1465.2	31.5	0.942	583.4
74	1.022	1362.5	29.3	0.923	550.1
92.5	0.960	1279.9	27.5	0.904	523.5

Molekuulgewicht: **75.09**. Straal van de kapillaire buis: 0 04385 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het pyridine kristalliseerde volkomen bij —52° C.; de metingen bij —79° C. hebben dus betrekking op eene sterk onderkoelde vloeistof. De kromme, die het verband tusschen μ en t weergeeft, is niet geheel regelmatig. Bij het kookpunt (114°.5 C.), is de waarde van χ: **25.2** Erg. per cM².

XIV.

α-PICOLINE: $C_5H_4(CH_3)N$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
- 70°	1.505	2007.1	47.4	1.036	950.8
-20.7	1.246	1661.5	39.2	0.986	812.7
0	1.165	1553.2	36.6	0.965	769.7
25.8	1.074	1432.4	33.7	0.940	721.2
46	0.999	1332.5	31.3	0.920	679.6
66.5	0.928	1236.9	29.0	0.900	638.9
86.5	0.846	1128.5	26.4	0.881	590.0
106	0.787	1049.3	24.6	0.862	557.8
126	0.718	957.7	22.5	0.842	518.2

Molekuulgewicht: **93.07**. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De bij 133°.5 C. kokende vloeistof, liet zich tot —74° C. onderkoelen, en wordt dan bij —64° C. vast; het smeltpunt is zeer scherp. Van —70° tot —21° C. is de temperatuurkoëfficient van μ ongeveer: **2.83**; daarna blijft hij gemiddeld cirka: **2.02** Erg.

CHINOLINE: $C_6H_4NC_3H_3$.

Temperatuur in °C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
−21°	1.682	2242.4	49.1	1.124	1160.0
0	1.608	2143.8	47.0	1.108	1121.1
*24.8	1.562	2082.5	44.7	1.089	1078.6
*45.2	1.486	1981.1	42.5	1.073	1035.6
*74.3	1.379	1838.2	39.4	1.051	973.9
*94.7	1.303	1737.1	37.2	1.034	929.3
115	1.210	1613.0	35.2	1.018	888.2
135.2	1.135	1513.8	33.0	1.002	841.4
160	1.047	1395.9	30.4	0.981	786.7
192.5	0.929	1239.0	26.9	0.954	708.5
213	0.855	1139.9	25.7	0.938	658.1
230	0.797	1063.3	23.0	0.924	619.4

Molekuulgewicht: **129.07**. Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $r = 0.04352$ cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het chinoline kookte bij 233 C.; tot —50° onderkoeld, kristalliseert het, en smelt bij ca. —25° C. De temperatuurkoëfficient van μ stijgt met de temperatuur: tusschen −21° en 45° C. is hij: **1.92**; tusschen 45° en 115° C.: **2.10**; tusschen 115° en 230 cirka: **2.33** Erg. Bij 't kookpunt is de waarde van χ: **22.7** Erg. cM².

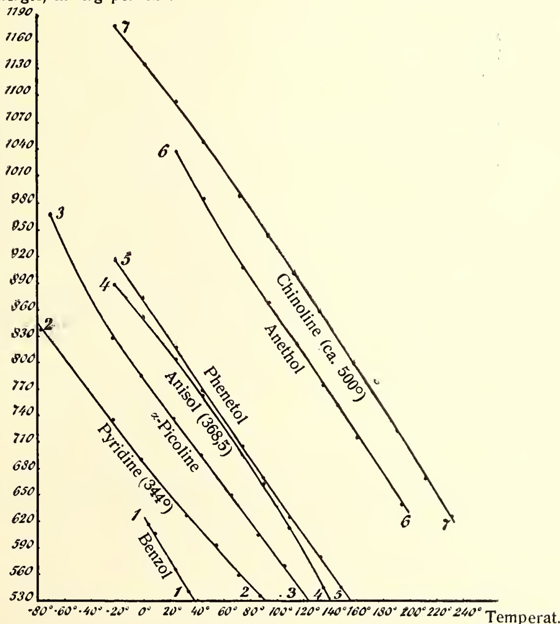


Fig. 9.

Enkele der op deze organische vloeistoffen betrekking hebbende kromme lijnen zijn in fig. 9 grafisch voorgesteld ; de bijbehoorende kritische temperaturen zijn, voor zoover bekend, tusschen ( ) achter de namen der stoffen vermeld.

§ 19. *Metaalzouten.*

XVI.

Kaliumchlorid : *KCl*

Temperatuur in ° C.: gecorr. op G.Th.	Maximale Drukking *H* in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking *H* in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM²
799°.5	3.015	4019	95.8	1.509	1290.0
827.1	2.957	3942	94.0	1.492	1275.3
861.5	2.873	3830	91.3	1.470	1251.0
885.1	2.819	3758	89.7	1.456	1237.0
908.5	2.768	3690	88.0	1.442	1221.3
941	2.697	3595	85.8	1.421	1202.6
986	2.582	3442	8 .2	1.396	1165.8
1029	2.484	3311	79.1	—	—
1054	2.425	3233	77.2	—	—
1087.5	2.361	3147	75.2	—	—
1103.6	2.313	3083	73.7	—	—
1125	2.275	3033	72.5	—	—
1167	2.182	2909	69.6	—	—

Molekuulgewicht: **74.56.** Straal van de kapillaire buis: 0.04736 cM. bij 15° C.; de lineaire uitzettingskoëfficient is hier = 0.0000083 genomen. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 771° C. en stolde, na 4-urig smelten, bij 769° C. Bij 980° reeds verdampt de stof zeer sterk, bij 1160° zéér snel; de dampen reageeren, evenals bij 't *NaCl* zuur, terwijl de gestolde massa in water gebracht, alkalische reaktie vertoont. Door deze ontleding daalt de waarde van den maximaaldruk na verhitting boven 1100° C., bij herhaling der proef, steeds meer en meer.

Als voorbeelden van de wegens de dissociatie ingetreden verandering der zoutmassa, mogen de volgende metingen dienen, welke na ruim vier uren verhitten op temperaturen tusschen 850° en 1150° C. werden verricht:

Bij:	848°	C.	was	de	maximaaldruk:	2.821	mM.	kwikzilver.
	904	„	„	„	„	2.720	„	„
	941	„	„	„	„	2.645	„	„
	956.5	„	„	„	„	2.615	„	„
	1037	„	„	„	„	2.455	„	„

Alle waarden zijn merkbaar lager dan vroeger, en wel bij de lagere temperaturen, bij welke dus na de langste verhitting van 't zout, 't laatst werd waargenomen, 't meest gedaald.

XVII.

Kaliumbromide; *KBr*.			
Temperatuur in ° C. (gecorr. op G. Th.)	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
775°	2.702	3602	85.7
798	2.642	3522	83.8
826	2.585	3446	82.0
859	2.504	3338	79.5
886.5	2.450	3266	77.8
920	2.376	3167	75.4

Molekuulgewicht; **119.02.**
Straal van de kapillaire buis; 0.04728 cM. bij 15° C.
Indompelingsdiepte; 0.1 mM.

Bij 825° C. reeds is eene afsplitsing van broomwaterstof en bromium bemerkbaar; bij 940° C. verdampt het zout zóó sterk en ontleedt zich al in die mate, dat verdere metingen nutteloos schijnen te zijn.

XVIII.

Kaliumjodide; *KJ*.			
Temperatuur in ° C. (gecorr. op G. Th.)	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
737°	2.372	3162	75.2
764	2.274	3031	72.1
812	2.183	2910	69.2
866	2.106	2807	66.8
873	2.097	2795	66.5

Molekuulgewicht: **165.96.**
Straal van de kapillaire buis; 0.04728 cM. bij 15° C.
Indompelingsdiepte; 0.1—0.2 mM.

Het zout smelt bij ca. 700° C. Reeds bij 750° C. verdampt het vrij snel, bij 900° zéér sterk, onder afsplitsing van joodwaterstof en jodium. Het heeft weinig zin, de metingen bij nòg hoogere temperaturen voort te zetten.

XIX.

Natriumchloride: *NaCl.*					
Temperatuur in ° C. gecorr. op G.Th.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4^0}	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
802.6°	3.580	4772	113.8	1.554	1275.9
810.5	3.572	4762	113.5	1.549	1275.4
820.8	3.552	4735	112.9	1.543	1270.8
832	3.520	4692	111.9	1.537	1262.6
859	3.457	4608	109.9	1.523	1247.7
883.2	3.401	4534	108.2	—	—
907.5	3.345	4459	106.4	—	—
930.6	3.285	4379	104.5	—	—
960.5	3.227	4302	102.7	—	—
995.5	3.132	4175	99.7	—	—
1037	3.047	4062	97.0	—	—
1080	2.951	3934	94.0	—	—
1122.3	2.864	3818	91.3	—	—
1171.8	2.761	3681	88.0	—	—

Molekuulgewicht: **58.46**.

Straal van de kapillaire buis: 0.04736 cM. bij 16° C. De lineaire uitzettingskoëfficient is hier, en in 't volgende, overal = 0.0000083 genomen. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zuivere watervrije zout smelt bij 801° C. Bij 1080° verdampt het reeds sterk, bij 1150° C. zeer snel. Voorzoover dichtheidsbepalingen ten dienste staan, blijkt de temperatuurkoëfficient van μ zéér klein te zijn: tusschen 't smeltpunt en 860° cirka: **0.57** Erg.; hij schijnt te stijgen met de temperatuur. De smeltmassa blijkt, in water gebracht, duidelijk alkalisch te reageeren. Daarentegen reageeren de dampen van het gloeiende zout duidelijk zuur.

XX.

Natriumsulfaat Na_2SO_4.

Temperatuur in ° C. (gecorr. op G. Th.)	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwikzilver van 0 C.	in Dynes	
900°	6.285	8379	194.8
945	6.247	8328	189.3
990	6.209	8278	188.2
1032	6.149	8197	186.5
1077	6.088	8116	184.7

Molekuulgewicht: **142.07**.
Straal van de kapillaire buis: 0.04512 cM.
Indompelingsdiepte: 0,1 mM.

Het natriumsulfaat was geheel zuiver, en smolt bij 884° C. (G. Th.). Na verhitting op 1100° C. bleek de massa, in water opgelost, eene duidelijke alkalische reaktie te bezitten. Aangezien dit op eene dissociatie moet berusten, werden de boven 1100° C. gemeten waarden, hier niet verder vermeld.

XXI.

Natriummolybdaat : Na_2MoO_4.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes	
698°.5	6.091	8122	214.0
728.5	5.975	7967	210.0
751	5.921	7893	208.1
777	5.828	7770	204.9
818.8	5.757	7675	202.4
858.5	5.657	7542	199.0
903.8	5.552	7401	195.4
948	5.436	7247	191.4
989.5	5.330	7106	187.7
1035	5.224	6966	184.1
1078.5	5.141	6854	181.2
1121.5	5.070	6760	178.8
1171.5	4.998	6654	176.1
1212	4.947	6595	174.6

Molekuulgewicht: **206**.
Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 687° C. tot eene kleurlooze vloeistof.

XXII.

Lithiumsulfaat: Li_2SO_4.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes:	
860°	6.361	8481	223.8
873.5	6.342	8455	223.1
897	6.303	8403	221.8
923	6.256	8341	220.2
962.5	6·169	8224	217.4
976.8	6.1'6	8194	216.4
1001.2	6.099	8132	214.8
1038.5	6.027	8035	212.3
1057	5.987	7982	211.0
1074	5.953	7936	209.8
1089.5	5.923	7897	208.8
1112	5.879	7838	207.3
1156.5	5.791	7720	204.2
1167.5	5.766	7687	203.4
1183.5	5.737	7649	202.4
1192.2	5.718	7624	201.8
1214	5.675	7566	200.3

Molekuulgewicht: **109.94.**
Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM. bij 16° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM

Het uit zuiverst lithiumcarbonaat en zwavelzuur bereide, zorgvuldig gedroogde en bij 900° verhitte zout, smelt bij 849° C. Na verhitting op 1200° C. reageert de massa, in water gebracht, duidelijk alkalisch. Ook hier hebben metingen bij nòg hoogere temperaturen weinig zin.

XXIII.

Lithiummetasilikaat; Li_2SiO_3.			
Temperatuur in ° C. (gecorr. op G. Th.)	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
1254°	11.82	15759	374.6
1380	11.29	15052	358.2
1421	11.22	14958	356.2
1479	11.11	14812	352.8
1550	10.97	14626	348.7
1601	10.90	14532	346.6

Molekuulgewicht; **90.01**
Straal van de kapillaire buis: 0 04706 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1—0.2 mM.

Het metasilikaat had de door de theorie verlangde samenstelling, en smolt bij 1201° C. (G. Th.). De temperatuurkoëfficient van χ is klein.

§ **20**. Bij het Kaliumnitraat: $KClO_3$ was H bij 413°.5 C.: 3,573 mM. kwik (0°); bij 443°.5 C.: 3,540 mM. kwik. Daaruit wordt, aangezien de straal van de hier gebezigden zilver-kapillair $= 0.03460$ cM. bedroeg, voor de oppervlakte-energie berekend:

Bij 413°.5 C. $\chi = 82,4$ Erg. per cM².

Bij 443°.5 C. $\chi = 81,6$ Erg. per cM².

Bij de laatste temperatuur begon het zout alreeds onder O_2-afsplitsing te ontleden; wegens de vorming van $KClO_4$ *steeg* bij hoogere temperatuur de waarde van χ voortdurend, zoodat verder onderzoek naar de grootte van den temperatuurkoefficient geheel onmogelijk werd. In elk geval schijnt ook in dit geval, die koëfficient zeer klein te zijn.

Bij 't Zilvernitraat, $AgNO_3$ is bij 280° C., χ ongeveer 164 Erg. per cM².; bij 410° cirka: 153.8 Erg. Ook hier is de temperatuurkoëfficient van de orde: 0.6 tot 0.9, — dus zéér klein. Het zout ontleedt zich echter merkbaar, en ook deze getallen hebben dus slechts als benaderingen eenige waarde.

§ **21**. Het is niet mijn doel, reeds nù de hier medegedeelde gegevens nader te beschouwen, en daaraan de opmerkingen toe te voegen, waartoe zij aanleiding kunnen geven. Deze taak kan beter worden uitgesteld, totdat het volledige experimenteele materiaal, dat thans ter beschikking staat, zal gepubliceerd zijn. De vermelde voorbeelden kunnen er echter als bewijzen voor dienen, dat het vraagstuk, om oppervlakte-spanningen van vloeistoffen met groote nauwkeurigheid te bepalen in een temperatuurgebied, dat zich van — 80° C. tot boven 1650° C. uitstrekt, thans als volkomen opgelost kan gelden.

Anorganisch Chemisch Laboratorium
Groningen, Mei 1914. *der Rijks-Universiteit.*

Scheikunde. — De heer v. Romburgh biedt eene mededeeling aan van de heeren F. M. Jaeger en M. J. Smit: „*Onderzoekingen over de Temperatuurkoefficienten der vrije Oppervlakte-energie van Vloeistoffen, in het Temperatuurgebied van* —80° *tot* 1650° *C*". **II**. *Metingen aan enkele Alifatische Verbindingen.*

(Mede aangeboden door den Heer Ernst Cohen).

§ **1**. In het volgende zijn de gegevens vermeld, welke door ons zijn verkregen bij de studie eener reeks van alifatische verbindingen, volgens de methode, die boven door den eerste onzer uitvoerig is beschreven[1]).

Wat de door ons hierbij gebezigde vloeistoffen betreft, moge in 't algemeen het volgende opgemerkt worden. Geen enkel handels-

[1]) F. M. Jaeger, vorige mededeeling blz. 330.

preparaat, ook het zuiverste niet, kan voor deze metingen geschikt geacht worden; reeds de zeer geringe sporen vocht, die ook de beste chemikaliën nog steeds bevatten, zijn voldoende, om onbetrouwbare uitkomsten te geven. De meeste organische vloeistoffen van den handel schijnen echter meerdere bijmengselen, of grootere hoeveelheden water te bevatten; eene eerste zuivering werd dan vaak verkregen, door het uitfraktionneeren van een klein gedeelte der vloeistof, met een kookpunt, dat binnen 1° of 2° konstant bleef. Vaak was zelfs dìt niet te bereiken; dan werd het preparaat eerst eenige dagen op watervrij natriumsulfaat, daarna, als zulks niet door den aard der stof onmogelijk was, gedurende langeren tijd op versch gesublimeerd fosforpentoxyde gezet, en de distillatie opnieuw beproefd. Gewoonlijk bleek het mogelijk, dan eene fraktie af te zonderen, die binnen 1° of 2° overging. Bij enkele preparaten geschiedde de droging door plaatsen der vloeistof op natrium. Nadat aldus zéér droge, binnen weinige graden overgaande frakties verkregen waren, werden deze nogmaals met eene kleine vlam, of op 't waterbad, hetzij onder atmosferendruk of wel bij ca 12—20 m M. kwikdruk, langzaam gefraktionneerd; daarbij werd alleen dàt deel voor verdere behandeling gebezigd, hetwelk *binnen één graad* overging. De vloeistof werd dan in een gesloten vat in een mengsel van keukenzout en ijs, of in een van alkohol en vast koolzuur, gedurende eenige uren afgekoeld: kristalliseerde ze, zoo was door herhaald uitvriezen en decanteeren vaak eene verdere zuivering mogelijk. Veelal zette zich aan den wand van 't vat een zeer dun huidje eener vaste stof (soms van ijs) af, terwijl de rest vloeibaar en helder bleef; dan werd de vloeistof in een schoon vat overgegoten, en de bewerking zóó vaak herhaald, tot 't verschijnsel van de afzetting van vaste stof niet langer optrad. Blééf het optreden, dan werd de vloeistof nog weer eene week met fosforpentoxyde samengebracht, en het uitvriezen later meermalen herhaald. Tenslotte werden de aldus gezuiverde vloeistoffen, hetzij in vacuo, hetzij onder atmosferendruk, nogmaals gedistilleerd, en alleen dàt deel gebezigd, dat binnen *een halven graad* konstant overging. Het is haast overbodig op te merken, dat hygroskopische vloeistoffen op doeltreffende wijze bewaard en behandeld werden. Voorts bleek de aldus gezuiverde fraktie gewoonlijk slechts een zeer gering breukdeel (10 °/₀ of 20 °/₀) van het handelsprodukt te bedragen; het is opmerkelijk, dat de door ons gevonden kookpunten soms belangrijk verschillen van de in de literatuur opgegeven waarden, en dat ze nl. in vele gevallen *lager* gelegen zijn, wat wellicht samenhangt met het feit, dat men bij de in de literatuur vermelde distillatie's *te* snel verhit heeft; wij distilleerden

met eene snelheid, die veelal zes druppels per minuut niet te boven ging. In enkele gevallen, zoo bijv. met het toluol, bleek 't onmogelijk, om uit het handelsprodukt eenige fraktie af te zonderen, die aan alle gestelde eischen voldeed; in zoo'n geval bereidden wij de stof wel langs anderen weg, zooals b.v. 't toluol i. c. door droge distillatie van gezuiverd phenylazijnzuur calcium, enz. Onder de beschrevene verbindingen zijn er ook, welke uit de verzameling van wetenschappelijke preparaten van het laboratorium afkomstig zijn; ook van deze werd slechts een gering, konstant kokend gedeelte, voor 't gestelde doel gebezigd.

§ **2**. Ondanks de niet onbelangrijke verschillen in kookpunten, bleken de specifieke gewichten der vloeistoffen, in de meeste gevallen zeer weinig of niet van de opgaven in de literatuur te verschillen. Wanneer dat gelukkig het geval was, — en zulks werd steeds door eenige pyknometrische bepalingen bij 25° C. gecontroleerd, — dan werd voor de berekening der specifieke gewichten bij andere temperaturen, de eventueel reeds bekende uitzettingsformule gebruikt. Indien de literatuur-opgave met de direkte bepaling niet overeenstemde, of als de dilatatie-vergelijking niet genoegzaam nauwkeurig bekend was, dan werden drie specifieke gewichten: bij 25°, 50° en 75° C., of hooger, daarvoor langs pyknometrischen weg bepaald, en daaruit eene interpolatie-formule van den tweeden graad in t, berekend. Dit is volkomen voldoende, aangezien de specifieke gewichten op drie decimalen werden afgekort: immers de nauwkeurigheidsgraad der metingen maakt eene opgave van de dichtheden met grooter aantal decimalen toch overbodig.

Bij de meeste vloeistoffen is de gemiddelde afname van het specifiek gewicht voor 1° C. niet veel van 0,001 verschillend. Met behulp der afgeleide uitzettings-, resp. dichtheidsformule moest óók vaak geëxtrapoleerd worden voor temperaturen van — 70° en boven 100°; wij zijn ons bewust van het gevaar, dat in 't algemeen aan zulk eene extrapolatie verbonden is; echter meenen wij in dit geval geen fouten van veel beteekenis te hebben gemaakt, aangezien bij die getallen toch ook zulk eene fout eerst in de 3e decimaal zou kunnen voelbaar worden, en de uitzetting der vloeistoffen bovendien bijzonder regelmatig plaats vindt, waardoor de kans op groote fouten zeker sterk verkleind wordt. Trouwens een andere weg was op 't oogenblik, tenzij met enorme opoffering van tijd en arbeid, bezwaarlijk te betreden.

§ **3.** In het volgende zijn dan alle verkregen gegevens tabellarisch

gerangschikt. Voor de waarde van 1 mM. kwikdruk bij 0° C., hebben wij 1333,2 Dynen (45°) berekend, en dit getal bij alle verdere berekeningen aangenomen ; bovendien zijn in alle tabellen de waarden

I.

norm. Propyl-alkohol : $C_3H_7 \,.\, OH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
76°	1.170	1559.8	33.4	0.881	557.4
—21	0.934	1245.4	26.6	0.837	459.3
0	0.875	1167.3	24.9	0.820	435.9
25.5	0.807	1075.4	22.9	0.800	407.5
45	0.755	1006.4	21.4	0.784	386.0
74.5	0.679	905.3	19.2	0.759	353.9
90.6	0.638	850.2	18.0	0.746	335.6

Molekuulgewicht: **60.06**. Straal van de kapillaire buis: 0.04352 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 96°.7 C.

II.

Isobutyl-alkohol: $(CH_3)_2\, CH \,.\, CH_2OH$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—71.5°	1.149	1531.8	33.0	0.885	631.5
—12	0.890	1186.5	25.5	0.828	510.1
0.3	0.853	1137.2	24.4	0.817	492.5
10.4	0.825	1099.9	23.6	0.807	483.9
25.1	0.783	1044.5	22.4	0.794	460 9
35.1	0.756	1008.0	21.6	0.785	447.7
49.7	0.723	963.9	20.6	0.771	432.2
69.6	0.670	893.8	19.1	0.753	407.0
101	0.594	791.9	16.9	0.731	367.4

Molekuulgewicht: **74.08**. Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookte konstant bij 106.°8 C.; bij 't kookpunt is χ cirka **16.5** Erg. per cM².

Molekulaire Oppervlakte-Energie in Erg per cM^2.

Temperatuur

Fig. 1.

opgenomen, na met alle noodzakelijke korrektie's voorzien te zijn[1]).

De bijgevoegde grafische voorstellingen hebben betrekking op de afhankelijkheid der zoogenaamde „molekulaire" oppervlakte-energie μ, van de temperatuur t; in eenzelfde diagram zijn gelijksoortige, hetzij homologe, of in eenvoudig substitutie-verband staande stofsoorten, bijeengeplaatst, hetgeen de later te houden bespreking der resultaten zeer ten goede komt, en eene onmiddellijke vergelijking van het gedrag op overzichtelijke wijze mogelijk maakt. Voor de konstruktie der figuren zijn, — in tegenstelling met de waarden der

[1]) Over deze korrektie's zal later (zie N⁰. VI) uitvoeriger gesproken worden.

tabellen, — de getallen gebruikt, gelijk ze uit de formule van CANTOR direkt berekend worden; bij elke lijn is de korrektie aangegeven, d. w. z. het getal, waarmede dus het in de figuur afgelezen bedrag moet verminderd worden, om de juiste waarde van μ te vinden.

III.

Diaethyl-aether: $(C_2H_5)_2\,O$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—75°	0.990	1319.9	28.5	0.818	574.7
—20.5	0.748	997.2	21.5	0.758	456.2
0.2	0.670	893.8	19.2	0.735	415.8
10.9	0.628	837.2	17.9	0.723	392.0
25.3	0.584	778.6	16.7	0.707	371.2
29.5	0.574	766.2	16.4	0.703	365.9

Molekuulgewicht: **74.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De aether kookte konstant bij 34.°8 C.; bij het kookpunt is χ **15.9** Erg. per cM².

IV.

Aceton: $CH_3\,.\,CO\,.\,CH_3$.

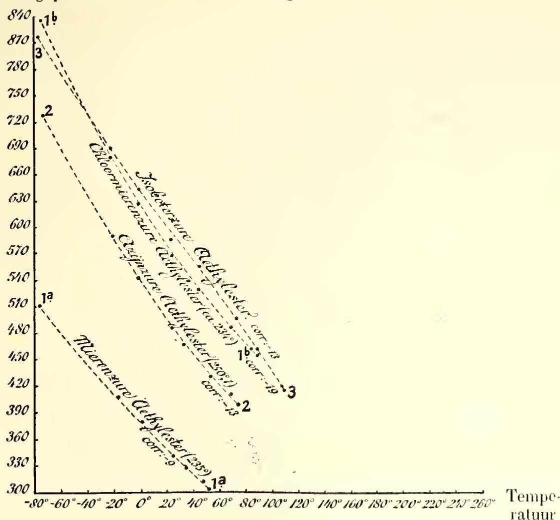
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—73°	1.236	1647.8	35.6	0.917	565.5
—19.5	0.971	1295.6	27.9	0.845	468.0
0.1	0.886	1181.3	25.4	0.818	435.4
11.4	0.838	1117.4	24.0	0.803	416.5
25.5	0.786	1047.9	22.5	0.785	396.4
35	0.740	986.6	21.1	0.772	375.9
50.1	0.695	926.6	19.8	0.757	357.4

Molekuulgewicht: **58.05.** Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het kookpunt der verbinding ligt bij 56° C.; de waarde van χ is hier: 19.4 Erg. per cM².

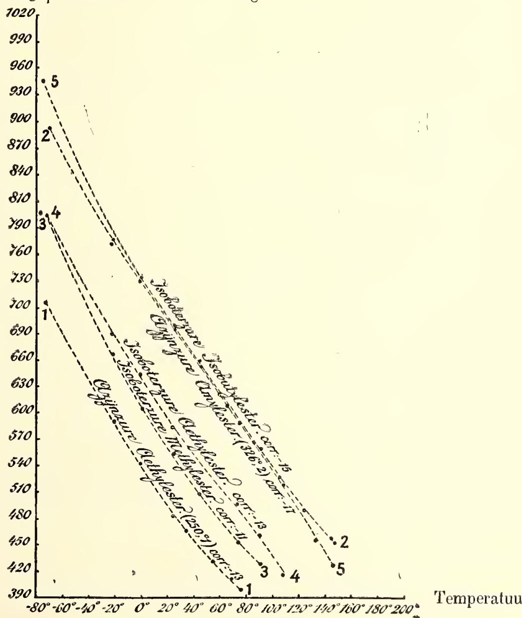
Molekulaire Oppervlakte-Energie in Erg per cM².

Fig. 2.



Molekulaire Oppervlakte-Energie in Erg per cM².

Fig. 3.



§ 4. *Alifatische verbindingen.* Deze reeks metingen omvat de volgende alifatische verbindingen: *norm. Propylalkohol*; *Isobutylalkohol*; *Diaethyl-*

V.

Methylpropylketon: $CH_3 . CO . C_3H_7$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.	Specifiek Gewicht d_{4^o}	Molekulaire Oppervlakte energie μ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−74°.2	1.240	1653.2	35.4	0.936	721.4
−20.5	0.996	1327.9	28.3	0.872	604.6
0.3	0.913	1217.8	26.0	0.852	564.1
25.5	0.831	1107.6	23.6	0.826	522.7
45	0.762	1015.7	21.6	0.806	486.3
74.3	0.672	896.1	19.0	0.777	438.3
90.8	0.613	818.1	17.3	0.761	404.7
99.6	0.589	785.8	16.6	0.753	391.1

Molekuulgewicht: **86.1.** Straal van de kapillaire buis: 0.04352 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt bij 101.°3 C. konstant.

VI.

Mierenzure Aethylester: $HCO . O(C_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.	Specifiek Gewicht d_{4^o}	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
* −76°.5	1.239	1661.2	37.8	1.032	502.7
* −16.2	0.945	1259.9	28.5	0.958	398.3
* 2.2	0.864	1151.9	26.0	0.938	368.5
24.9	0.802	1069.2	22.9	0.910	331.2
35.2	0.757	1009.6	21.9	0.899	319.3
49.2	0.718	957.2	20.5	0.879	303.4

Molekuulgewicht: 50.0.5 Straal van de kapillaire buis: 0.04408 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04638$ cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Na zeer zorgvuldig drogen, kookte de ester konstant bij 54.°3 C.; hij blijft tot −79° C. vrijwel dunvloeibaar. Bij 't kookpunt is $\chi = 19.5$ Erg. per cM^2.

aether; *Aethylformiaat*; *Chloormierenzure Aethylester*; *Aethylacetaat*; *Methyl-, Aethyl-, en Isobutyl-Isobutyraat*; *Aceton*; *Methylpropylketon*;

VII.

Chloormierenzure Aethylester: $Cl.CO.O(C_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−75°.5	1.353	1803.8	42.4	1.278	819.0
−21	1.046	1395.0	32.6	1.186	661.9
0	0.951	1269.2	29.6	1.160	609.9
25	0.847	1129.2	26.2	1.127	550.3
45.3	0.774	1031.8	23.9	1.095	511.7
70.2	0.692	922.6	21.2	1.050	466.8
84.8	0.643	857.8	19.8	1.022	443.9

Molekuulgewicht: **108.49**. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 91.°5 C.; bij deze temperatuur is $\chi =$ **19.3** Erg. per cM².

VIII.

Azijnzure Aethylester: $CH_3.CO.O(C_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−74°	1.274	1698.5	36.6	1.016	716.8
−20	0.994	1325.2	28.4	0.949	582.1
0	0.892	1189.2	25.5	0.924	532.1
25.5	0.780	1039.9	22.2	0.893	473.8
34.7	0.744	992.5	21.2	0.881	456.6
55	0.679	897.2	19.1	0.856	419.3
70	0.623	838.5	17.8	0.829	399.2

Molekuulgewicht: **88.06**. Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Na zeer zorgvuldig drogen en meermalige distillatie, kookte de ester konstant bij 77.°1 C. Tot −80° C. blijft de vloeistof dun-vloeibaar. Bij het kookpunt was $\chi =$ **17.2** Erg. per cM².

Acetylazijnzure Aethylester; Methylacetylazijnzure Methylester; Propylacetylazijnzure Aethylester; Cyaanazijnzure Methyl-, Aethyl-, Propyl-,

IX.

Isoboterzure Methylester: $(CH_3)_2CH.CO.O(CH_3)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
−73°	1.296	1728.0	37.1	0.995	813.1
−21.5	1.006	1341.9	28.7	0.936	655.1
0.5	0.903	1204.0	25.7	0.911	597.3
25.3	0.805	1073.2	22.8	0.882	541.5
45	0.727	969.7	20.6	0.859	497.9
74.7	0.631	840.9	17.8	0.825	442.0
91.3	0.589	785.8	16.6	0.806	418.6

Molekuulgewicht: **102.08**. Straal van de kapillaire buis: 0.04352 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookt konstant bij 91°.8 C.

X.

Isoboterzure Aethylester: $(CH_3)_2CH.CO.O(C_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
−78°.1	1.165	1553.2	33.3	0.976	805.4
−21	0.940	1253.2	26.8	0.913	677.7
0	0.867	1155.9	24.6	0.891	632.3
25.2	0.779	1033.6	22.1	0.859	582.0
45	0.717	955.9	20.3	0.837	544.0
74.3	0.624	831.8	17.6	0.809	482.4
90.8	0.572	762.9	16.1	0.791	448.0
109.5	0.507	675.5	14.2	0.769	412.6

Molekuulgewicht: **116.1** Straal van de kapillaire buis: 0.04352 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookte konstant bij 110°.2 C. Bij −76° C. was de stof nog dun vloeibaar; slechts eene zeer geringe troebeling was merkbaar, waarschijnlijk door de vorming van uiterst kleine kristalletjes.

XI.

Isoboterzure Isobutylester: $(CH_3)_2CH . CO . O(CH_2 . (CH . (CH_3)_2)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
−76°.5	1.182	1576.3	33.8	0.951	960.6
−21.3	0.927	1236.2	26.4	0.896	780.8
0	0.865	1153.5	24.6	0.875	739.2
25.4	0.785	1047.8	22.3	0.850	683.1
45	0.731	974.3	20.7	0.830	644.2
74.7	0.638	850.2	18.0	0.801	573.6
91.1	0.596	795.0	16.8	0.784	543.1
109.2	0.545	726.1	15.3	0.766	502.3
134.5	0.469	625.0	13.1	0.740	440.1

Molekuulgewicht: **144.11.** Straal van de kapillaire buis: 0.04352 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookte konstant bij 147.°2 C.

XII.

Acetylazijnzure Aethylester: $CH_3CO . CH_2 . CO . O(C_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
−20°	1.210	1612.8	36.7	1.070	900.7
1	1.133	1510.5	34.3	1.048	853.5
* 25	1.113	1483.6	32.0	1.023	809.2
* 35.5	1.069	1424.7	30.7	1.013	781.4
* 49.5	1.024	1365.8	29.4	0.999	755.3
71	0.906	1207.4	27.3	0.976	712.3
89	0.841	1121.2	25.3	0.958	668.4
**125	0.774	1031.9	21.7	0.923	587.7
**153	0.675	900.2	18.9	0.896	522.1
**176	0.596	794.9	16.6	0.869	468.0

Molekuulgewicht: **130.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04638 cM.; bij de bepalingen, met * gemerkt was $R =$ 0.04403 cM.; bij die met **: 0.04352 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookte konstant bij 179.°6 C.

XIII.

Methylacetylazijnzure Methylester: $CH_3CO.CH(CH_3).CO.O(CH_3)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—71°	1.477	1969.6	46.5	1.121	1106.2
—21	1.218	1623.8	38.3	1.071	939.3
0	1.137	1515.7	35.7	1.050	887.2
25.3	1.046	1395.0	32.8	1.024	828.9
45.5	0.985	1313.2	30.8	1.003	789.2
70.2	0.901	1201.2	28.1	0.977	732.7
85.2	0.856	1141.2	26.7	0.962	703.4
117	0.768	1024.4	23.9	0.930	644.0
138.2	0.709	945.2	22.0	0.908	602.3
156	0.658	877.2	20.4	0.890	566.0

Molekuulgewicht: **130.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 18 mM. druk, kookte de verbinding bij 75.°5 C.; in de bij —71° C. zeer viskeuze vloeistof duurde de vorming der gasbelletjes meer dan 60 sekunden. Het specifiek gewicht bij 25° C. is: $d_{4°} = 1.0247$; bij 50° C.: 0.9991; bij 75° C.: 0.9732. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.0500 - 0.001006t - 0.00000024\,t^2$.

XIV.

Propylacetylazijnzure Aethylester: $CH_3CO.CH(C_3H_7)CO.O(C_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—76°.2	1.430	1906.0	43.6	1.082	1280.1
—20	1.142	1522.2	34.8	1.007	1070.2
2.5	1.058	1410.1	32.2	0.978	1011.3
** 25	1.018	1356.6	29.4	0.948	942.7
** 35	0.977	1302.2	28.2	0.934	913.2
** 49	0.929	1238.7	26.8	0.916	879.2
70	0.818	1091.0	24.8	0.889	831.3
90.5	0.763	1017.7	23.1	0.866	786.8
* 125	0.714	951.5	20.2	0.833	706.0
* 143	0.669	891.5	18.9	0.816	669.7
* 152.9	0.641	854.8	18.1	0.806	646.7
* 177	0.576	767.5	16.2	0.785	589.1
* 200.5	0.507	676.4	14.2	0.764	525.8

Molekuulgewicht: **172.13.** Straal van de kapillaire buis: 0.04638 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04352$ cM.; bij die met ** gemerkte: 0.04408 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder atmosferendruk kookte de verbinding konstant bij 223.°6 C.; ofschoon de vloeistof bij —76° C. uiterst viskeus was, liet zich de waarde van χ hier in dit geval bij zeer langzame blazenvorming (ca. 40 sekunden), blijkbaar nog vrij juist bepalen.

Butyl-, Isobutyl-, en Amylesters; Chloroform; Tetrachloorkoolstof; en Isobutylbromide.

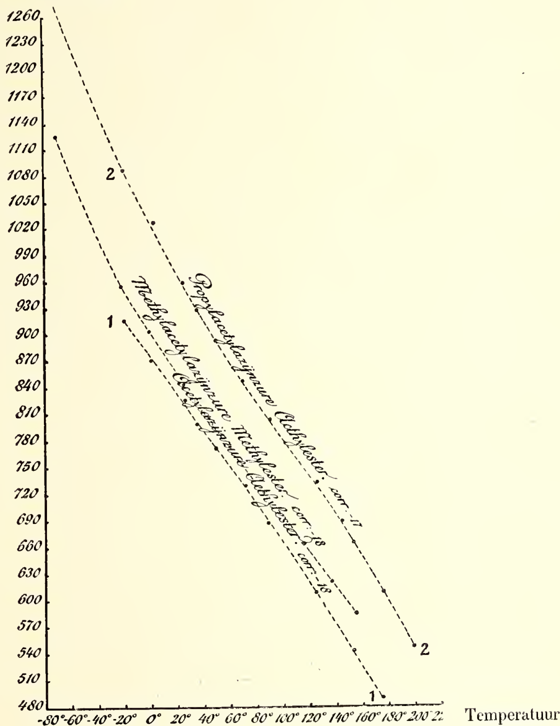


Fig. 4.

Cyaanazijnzure Methylester : $CN.CH_2.CO.O(CH_3)$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—76 °	(2.424)	(3231.6)	(74.1)	1.222	(1387.8)
—16	1.443	1923.2	43.9	1.140	861.2
1	1.362	1815.4	41.4	1.122	820.8
** 25.5	1.337	1783.0	38·6	1.096	777.4
50	1.184	1578.3	35.9	1.070	734.6
70.5	1.116	1487.7	33.8	1.039	705.4
90	1.043	1390.8	31.7	1.028	666.2
* 124.5	0.987	1315.8	28.0	0.994	601.8
* 153.1	0.877	1169.2	24.8	0.965	543.7
* 176.5	0.789	1052.4	22.3	0.942	496.8
* 197	0.713	951.3	20.1	0.921	454.6

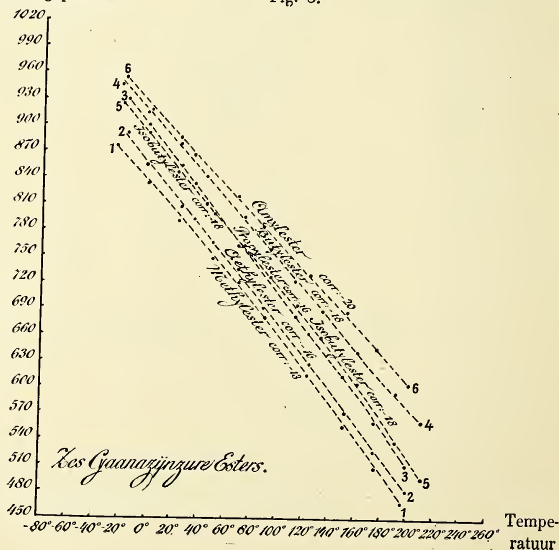
Molekuulgewicht: **99.05.**

Straal van de kapillaire buis: 0.04638 cM.; de met * gemerkte waarnemingen werden met een kapillair van $R = 0.04352$ cM., die met ** aangegevene met een van $R = 0.04408$ cM. verricht.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De zorgvuldig gedroogde ester kookte konstant bij 203° C.; bij —76° C. is de vloeistof uiterst viskeus en gelei-achtig: ondanks een vormingstijd der blaasjes van cirka 100 sekunden, beïnvloedt de viskositeit blijkbaar hier toch de bepaling der waarde van χ. De dichtheid bij 25° C. was: $d_{4°} = 1.0962$; bij 50° C.: 1.0698; bij 75° C.: 1.0438. Die bij t° C. is berekend uit de formule: $d_{4°} = 1.1231 - 0.001086\,t + 0.0000004\,t^2$.

Molekulaire Oppervlakte-Energie in Erg per cM².

Fig. 5.



XVI.

Cyaanazijnzure Aethylester: $CN . CH_2 . CO . O(C_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
- 17°	1.313	1750.8	39.9	1.099	876.1
0	1.245	1660.2	37.8	1.082	838.6
** 25	1.222	1628.8	35.2	1.056	793.7
** 35.5	1.188	1583.5	34.2	1.046	776.1
49	1.083	1444.5	32.8	1.032	751.5
71	1.016	1354.0	30.7	1.009	713.6
90	0.951	1267.8	28.7	0.990	675.6
* 125	0.896	1194.8	25.4	0.955	612.4
* 153	0.803	1070.8	22.7	0.927	558.3
* 176	0.727	969.7	20.5	0.904	512.7
* 201	0.651	868.6	18.3	0.879	466.3

Molekuulgewicht: **113.07**. Straal van de kapillaire buis: 0.04638 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was de straal: 0.04352 cM., bij de met ** gemerkte gelijk aan: 0.04408 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookte konstant bij 206° C.; bij —76° wordt de vloeistof eerst glasachtig en kristalliseert dan, bij verwarmen, langzaam tot eene kristalmassa, die bij cirka —40° C. smelt. De dichtheid $d_{4°}$ is bij 25° C.: 1.0562; bij 50° C.: 1.0307; bij 75° C.: 1.0052; bij $t°$ in 't algemeen: $d_{4°} = 1.0817 - 0.00102\,t$.

XVII.

Cyaanazijnzure Propylester: $CN . CH_2 . CO . O(C_3H_7)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—16°	1.236	1647.3	37.5	1.058	912.9
0	1.184	1578.3	35.9	1.042	882.9
** 25	1.164	1551.7	33.5	1.021	835.1
** 35	1.130	1506.5	32.5	1.011	815.5
** 51	1.075	1433.8	31.0	0.996	786.0
71	0.961	1280.7	29.1	0.976	747.6
114.5	0.834	1112.5	25.2	0.933	667.1
* 125.5	0.858	1144.4	24.3	0.923	647.9
* 152.5	0.780	1039.9	22.0	0.896	598.3
* 176.1	0.701	934.6	19.7	0.872	546.0
* 201	0.624	831.8	17.5	0.847	494.1

Molekuulgewicht: **127.08**. Straal van de kapillaire buis: 0.04638 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04352$ cM.; bij de met ** gemerkte: 0.04408 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 216° C.; bij —79° wordt ze allengs vast tot eene kristalmassa, die bij ca. —39° C. smelt. De dichtheid $d_{4°}$ was bij 25° C.: 1.0214; bij 50° C.: 0.9973; bij 75° C.: 0.9717. Bij $t°$ C. in 't algemeen: $d_{4°} = 1.0424 - 0.000962\,t + 0.0000012\,t^2$.

XVIII.

Cyaanazijnzure Butylester: $CN.CH_2.CO.O(C_4H_9)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−21°.3	1.213	1617.5	35.2	1.041	928.8
0	1.159	1545.2	33.6	1.020	898.7
* 25.2	1.117	1489.0	31.7	0.998	860.3
* 45.2	1.055	1406.2	29.9	0.978	822.5
* 74.5	0.975	1300.6	27.7	0.952	775.8
* 94.1	0.924	1231.6	26.2	0.934	743.2
114.5	0.852	1135.3	24.6	0.915	707.4
135	0.797	1063.3	23.0	0.895	671.2
161.1	0.729	971.9	21.0	0.870	626.3
192.1	0.662	883.1	19.0	0.840	578.4
213.1	0.615	820.0	17.6	0.820	544.5

Molekuulgewicht: **141.1**. Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was R=0.04352 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De ester kookt konstant bij 230°.5 C.; hij laat zich tot −80° C. onderkoelen tot eene zeer viskeuze vloeistof, zonder echter te kristalliseeren. 't Specifiek gewicht $d_{4°}$ bij 25° C. is: 0,9978; bij 50° C. 0.9749; bij 75° C.: 0.9518; bij $t°$ in 't algemeen: $d_{4°} = 1.0204 - 0.000904\,t + 0.00000016\,t^2$.

XIX.

Cyaanazijnzure Isobutylester: $CN.CH_2.CO.O(CH_2.CH.(CH_3)_2)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−20°.5	1.179	1572.4	34.2	1.033	907.1
0.3	1.122	1495.9	32.5	1.014	872.7
* 25	1.069	1424.6	30.3	0.990	826.7
* 45	1.013	1351.1	28.7	0.971	793.3
* 74.8	0.934	1245.4	26.4	0.944	743.6
* 94.5	0.879	1174.6	24.9	0.925	710.9
115	0.811	1081.3	23.4	0.905	677.9
135.1	0.757	1009.2	21.8	0.886	640.5
161	0.686	914.6	19.7	0.862	589.5
191.8	0.595	792.9	17.0	0.834	520.0
213	0.541	720.9	15.4	0.815	478.4

Molekuulgewicht: **141.1**. Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was de straal: 0.04352 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookte konstant bij 223° C.; zij kan tot −76° C. onderkoeld worden, en kristalliseert dan langzaam tot eene kristalmassa, die bij ca. −26° C. smelt. 't Specifiek gewicht is bij 25° C.: $d_{4°} = 0.9903$; bij 50° C.: 0.9669; bij 75° C.: 0.9441. Bij $t°$: $d_{4°} = 1.0138 - 0.000952\,t + 0.00000032\,t^2$.

XX.

Cyaanazijnzure Amylester: $CN.CH_2.CO.O(C_5H_{11})$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—17°.5	1.080	1440.3	32.7	1.017	933.5
1.5	1.029	1371.3	31.1	1.001	897.2
** 25.5	1.028	1370.2	29.5	0.976	865.5
** 35	1.000	1333.2	28.7	0.966	847.9
69	0.880	1172.9	26.5	0.939	797.8
89	0.831	1108.3	25.0	0.920	763.0
* 125	0.807	1075.4	22.7	0.891	707.7
* 153	0.744	992.6	21.0	0.864	668.3
* 176	0.689	919.1	19.4	0.843	627.6
* 201	0.634	845.6	17.8	0.821	586.1

Molekuulgewicht: **155.11**. Straal van de kapillaire buis: 0.04638 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04352$ cM.; bij die met ** gemerkte, gelijk aan: 0.04408 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 240°.2 C.; bij —76° C. wordt hij geleiachtig, doch kristalliseert niet. De dichtheid d_{4° was bij 25° C.: 0.9763; bij 50° C.: 0.9547; bij 75° C : 0.9327. In 't algemeen bij t°: $d_{4^\circ} = 1.0019 - 0.090061\,t + 0.00000032\,t^2$.

XXI.

Chloroform: $CHCl_3$.

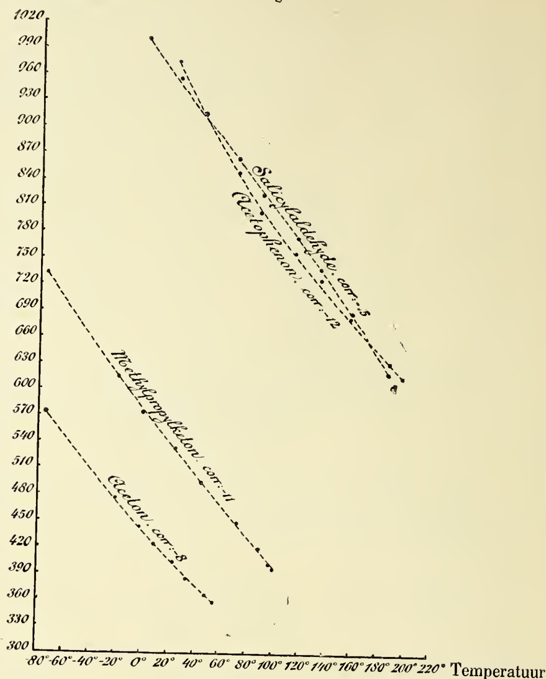
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—22°	1.142	1523.4	32.5	1.555	587.5
0	1.050	1394.3	29.7	1.519	545.3
25	0.927	1236.0	26.2	1.476	490.4
35	0.881	1174.5	24.8	1.459	467.8
55	0.798	1063.9	22.4	1.425	429.2

Molekuulgewicht: **119.51**. Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De chloroform werd uit zuiverst chloraal bereid, zorgvuldig gedroogd, bij —79° C. meermalen uitgevroren, en herhaaldelijk gedistilleerd. Het kookpunt was konstant bij 61.°2 C.; bij deze temperatuur is de waarde van χ: **21,8** Erg. per cM².

Moleculaire Oppervlakte-
Energie in Erg per cM².

Fig. 6.



XXII.

Tetrachloorkoolstof: CCl_4.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−18°	1.087	1450.4	30.9	1.659	633.0
0.1	1.005	1340.9	28.5	1.632	590.2
25	0.899	1199.5	25.4	1.585	536.4
35	0.862	1149.4	24.3	1.560	518.6
55	0.793	1058.1	22.3	1.525	483.2

Molekuulgewicht: **153.80**. Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt onder verminderden druk (ca. 90 mM.) bij 26° C. en stolt bij − 60° C. tot eene witte kristalmassa; bij gewonen druk was 't kookpunt konstant: 76°.4 C. Bij deze temperatuur is de waarde van χ ongeveer **20.2** Erg. per cM².

XXIII.

Isobutylbromide: $(CH_3)_2\,CH\,.\,CH_2Br$).					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—75°	1.227	1636.5	38.4	1.385	821.6
−19.5	0.949	1265.9	29.5	1.314	653.7
0	0.874	1166.0	27.1	1.291	607.6
25.4	0.790	1053.5	24.4	1.259	556.3
44.4	0.728	970.2	22.4	1.236	517.1
69.9	0.646	861.9	19.8	1.205	464.8
85.3	0.600	799.5	18.3	1.186	439.2

Molekuulgewicht: **137.07.** Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De zorgvuldig gedroogde verbinding kookt tenslotte zeer konstant bij 90.°5 C.; bij deze temperatuur is χ cirka **17.9** Erg. per cM².

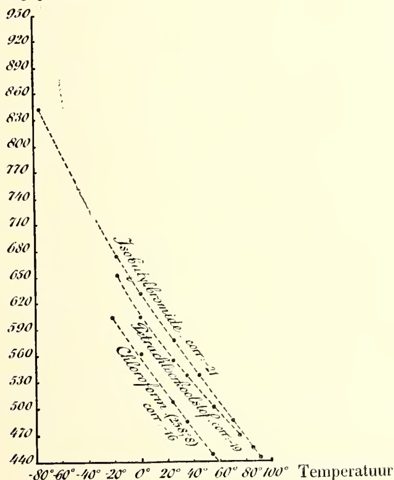


Fig. 7.

§ 5. *Temperatuurkoefficienten van μ voor de hier onderzochte verbindingen.*

norm. Propylalkohol.

Temperatuurtrajekt:	$\frac{\partial \mu}{\partial t}$ in Erg.
— 76° en — 21°	1,78
— 21° „ + 25°	1,11
25° „ 91°	1,10

Diaethylaether.

— 75° en — 20°	2,16
— 20° „ 0°	1,94
0° „ 29°	1,70

Chloormierenzure Aethylester.

— 75° en — 21°	2,86
— 21° „ + 25°	2,41
25° „ 70°	1,82
70° „ 91°	1,70

Methyl-Isobutyraat.

— 73° en — 21,°5	3,0
— 21° „ + 25°	2,4
25° „ 45°	2,1
45° „ 91°	1,7

Isobutyl-Isobutyraat.

— 76° en — 21°	3.2
— 21° „ +135°	2,18

Methylpropylketon.

— 74° en 0°	2,13
0° „ 99°	1,73

Methylacetylazijnzure Methylester.

— 71° en — 21°	3,39
— 21° „ 0°	2,47
0° „ 70°	2,18
70° „ 156°	1,94

Cyaanazijnzure Methylester.

— 76° en — 16°	niet onafh. van de viskositeit te bepalen.
— 16° „ +197°	1,90

Isobutylalkohol.

Temperatuurtrajekt	$\frac{\partial \mu}{\partial t}$ in Erg.
— 71° en — 12°	2,3
— 12° „ +101°	1,1

Aethylformiaat.

— 76°,5 en — 16°	1,72
— 16° „ + 25°	1,62
25° „ 35°	1,29
35° „ 54°	1,12

Aethylacetaat.

— 74° en 0°	2,50
0° „ 25°	2,37
25° „ 35°	1,86
35° „ 55°	1,78
55° „ 77°	1,30

Aethyl-Isobutyraat.

— 78° en +109°	2,15

Aceton.

— 73° en — 19°,5	1,81
— 19° „ + 11°	1,66
11° „ 54°	1,57

Acetylazijnzure Aethylester.

— 20° en +176°	2,19

Propylacetylazijnzure Aethylester.

— 76_0 en — 20°	3,74
— 20° „ + 20°	2,84
25° „ 70°	2,36
70° „ 125°	2,24
125° „ 153°	2,11

Daarna *stijging*, wegens intredende ontleding: 2,37 tot 2,68.

Cyaanazijnzure Aethylester.

— 17° en +201°	1,88

Cyaanazijnzure Propylester.

Temperatuurtrajekt:	$\frac{\partial \mu}{\partial t}$ in Erg.
— 16° en + 152°	1,88

Daarna, onder afsplitsing van *HCN*, weer *stijging:* 2,13.

Cyaanazijnzure Isobutylester.

— 20° en 0°	1,64
0° „ 115°	1,70
115° „ 213°	2,0

Gradueele ontleding, onder afsplitsing van *HCN.*

Chloroform.

— 22° en + 55°	2,06

Isobutylbromide.

— 75° en — 19°	3,0
— 19° „ + 25°	2,15
25° „ 69°,9	2,03
70° „ 90°	1,91

Cyaanazijnzure Butylester.

Temperatuurtrajekt:	$\frac{\partial \mu}{\partial t}$ in Erg.
— 21° en + 213°	1,62

Cyaanazijnzure Amylester.

— 17° en + 1°	2,0
1° „ 201°	ca. 1,6

Tetrachloorkoolstof.

— 18° en 0°	2,6
0° „ 25°	1,95
25° „ 55°	1,75

Slechts in enkele gevallen is de waarde van $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ konstant; bij de meeste stoffen neemt de koëfficient duidelijk met *stijgende* temperatuur *af.* Waar het tegendeel werd gekonstateerd, trad steeds eene ontleding der stof in. De waarde van den temperatuur-koëfficient is voor den *propyl-* en *isobutylalkohol,* en voor de *ketonen,* in het gebied der gewone temperaturen relatief laag; hij is echter in deze gevallen niet sterker veranderlijk met de temperatuur, dan bij de verbindingen, bij welke voor $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ waarden in de buurt van 2,0 Erg werden gevonden.

Anorganisch Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Groningen, Juni 1914.

Scheikunde. De Heer v. ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van de Heeren F. M. JAEGER en M. J. SMIT: „*Onderzoekingen over de Temperatuurkoëfficienten der vrije Oppervlakte-energie van Vloeistoffen in het Temperatuurgebied van —80° tot* 1650° C.: III. *Metingen van enkele Aromatische Verbindingen*".

(Mede aangeboden door den Heer ERNST COHEN).

§ 1. Ten vervolge onzer metingen aan organische vloeistoffen, worden hier de gegevens, welke door ons bij de studie eener reeks van aromatische derivaten verkregen zijn, op analoge wijze als boven [1]), in tabellen bijeen gebracht en gegroepeerd, door ons medegedeeld. Deze reeks van stoffen omvat de volgende objekten:

Nitrobenzol; ortho-Nitrotoluol; Aniline; Dimethylaniline; ortho-Toluïdine; Thymol; Benzoëzure Methyl-, Aethyl-, en Benzyl-Ester; Salicylaldehyde; Acetophenon, en de niet-aromatische verbinding: *a-Campholeenzuur.*

Omtrent de bepaling der specifieke gewichten en de zuivering der onderzochte verbindingen, kunnen wij naar de vorige mededeelingen verwijzen; ook de figuren hebben dezelfde beteekenis als daar is aangegeven.

§ 2. *Aromatische Derivaten.*

I.

Nitrobenzol: $C_6H_5(NO_2)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
5°	1.538	2050.5	44.4	1.215	964.7
26.6	1.473	1965.8	42.5	1.197	932.7
34.9	1.448	1930.5	41.7	1.190	918.7
55.3	1.371	1827.8	39.5	1.171	879.7
70.8	1.314	1751.8	37.8	1.156	849.0
100	1.198	1596.0	34.4	1.125	786.8
110	1.156	1541.6	33.2	1.115	763.9
126	1.089	1459.8	31.4	1.097	730.4
145.5	1.014	1351.9	29.0	1.075	683.7
172.5	0.903	1204.0	25.8	1.042	621.0

Molekuulgewicht: **123.06**. Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het nitrobenzol was zorgvuldig gedroogd, meermalen uitgevroren en gedistilleerd, en kookte konstant bij 209° C.; bij deze temperatuur is $\chi = 21.2$ Erg. per cM². Bij 0° C. werd het geheel vast; 't specifiek gewicht bij 25° C. was: $d_{4°} = 1.1988$.

[1]) F. M. JAEGER en M. J. SMIT, blz. 365.

II.

Ortho-Nitrotoluol: $CH_3 . C_6H_4 . (NO_2)$.
(1) (2)

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
0°.1	1.505	2006.8	43.3	1.177	1032.8
9.6	1.465	1953.1	42.1	1.170	1008.1
* 25	1.416	1887.5	40.9	1.156	987.3
* 34.8	1.375	1833.1	39.7	1.147	963.3
** 49.3	1.257	1675.8	38.2	1.134	934.0
70	1.252	1669.4	35.8	1.115	885.2
101.6	1.132	1509.8	32.4	1.086	815.4
122.6	1.055	1406.5	30.1	1.067	766.5
144	0.971	1295.4	27.7	1.047	714.3
148.6	0.954	1272.4	27.2	1.044	702.8
170	0.864	1151.9	24.5	1.025	640.8

Molekuulgewicht: **137.1.** Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM.; de met * gemerkte waarnemingen werden met eene buis van 0.04408 cM., de met ** gemerkte, met eene van 0.04638 cM. verricht. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookte konstant bij 218° C.; 't smeltpunt is —4° C. Bij het kookpunt is χ ongeveer **18.1** Erg. per cM².

III.

Aniline: $C_6H_5(NH_2)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
0°	1.573	2096.5	45.4	1.038	909.3
5.3	1.552	2069.8	44.8	1.032	900.8
26.2	1.473	1963.8	42.5	1.015	864.0
34.7	1.452	1935.8	41.8	1.008	853.7
54.8	1.371	1827.8	39.5	0.990	816.5
70	1.320	1759.8	38.0	0.976	793.0
100	1.190	1586.5	34.2	0.949	727.2
109.5	1.156	1541.6	33.2	0.941	709.9
126	1.089	1459.8	31.4	0.924	679.6
143	1.027	1369.2	29.4	0.907	644.3
148.8	0.998	1331.8	28.6	0.902	629.0
173.7	0.889	1185.8	25.4	0.877	569.2

Molekuulgewicht: **93.04.** Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookte konstant bij 184° C. Zij is kleurloos, en alleen bij hoogere temperaturen kleurt zij zich geelachtig. Bij het kookpunt is χ: **24.3** Erg. per cM².

IV.

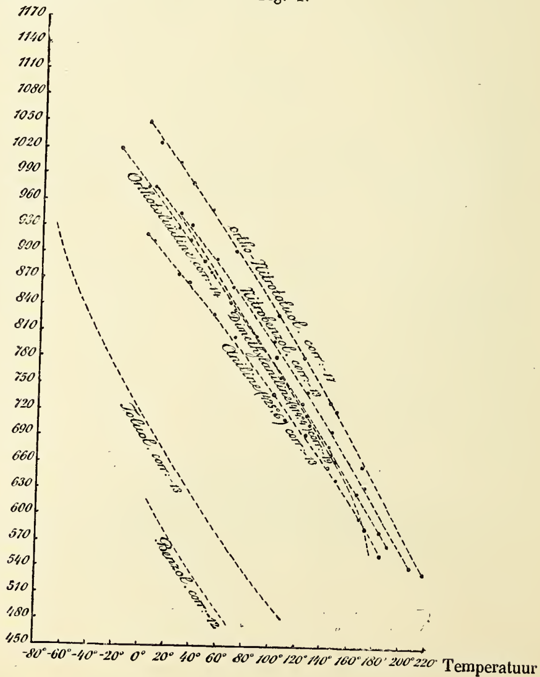
Dimethylaniline; $C_6H_5 . N(CH_3)_2$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
26°	1.165	1553.2	36.6	0.951	926.4
45.5	1.087	1449.1	34.1	0.935	873.0
66.5	1.018	1357.5	31.9	0.917	827.3
86.5	0.959	1278.4	30.0	0.900	787.8
106	0.893	1190.8	27.9	0.884	741.5
125.8	0.831	1107.6	25.9	0.867	697.3
146	0.768	1024.4	23.9	0.850	652.0
166	0.709	945.3	22.0	0.832	608.8
184	0.650	866.1	20.1	0.817	563.0

Molekuulgewicht: **121.11**. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookte konstant bij 191° C.; zij wordt spoedig vast, en smelt bij 0.°5 C. Bij 't kookpunt is χ cirka **19.3** Erg. per cM².

Molekulaire Oppervlakte-energie in Erg per cM².

Fig. 1.



V.

Ortho-Toluïdine: $CH_3 . C_6H_4 . (NH_2)$. (1) (2)					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—20°	1.573	2098.0	45.4	1.027	1005.8
0.6	1.492	1989.1	43.0	1.013	961.4
9.3	1.465	1953.1	42.2	1.006	947.9
25	1.403	1870.5	40.4	0.992	915.9
34.6	1.375	1833.1	39.6	0.985	902.1
50.1	1.310	1766.8	37.7	0.973	865.8
70.5	1.234	1645.2	35.5	0.957	824.4
101.4	1.133	1510.5	32.5	0.933	767.6
123.2	1.043	1391.0	29.9	0.916	714.9
144	0.957	1277.0	27.4	0.899	663.3
149.5	0.937	1249.8	26.8	0.895	650.8
172	0.831	1108.2	23.7	0.877	583.3

Molekuulgewicht: **107.09**. Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het ortho-toluïdine kookte konstant bij 197. 4 C. Het was volkomen kleurloos, werd echter boven 180 C. allengs bruinrood. Bij het kookpunt is $\chi = 19.9$ Erg. per cM².

VI.

Thymol: $(CH_3)_2CH . C_6H_3 . OH(CH_3)$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
0°	1.176	1567.9	34.2	0.986	975.1
25	1.109	1478.5	32.2	0.968	929.4
45.7	1.054	1405.7	30.6	0.952	893.1
70.7	0.991	1321.9	28.6	0.933	846.0
90.1	0.943	1257.0	27.3	0.920	815.2
115	0.875	1166.6	25.3	0.901	766.0
135.3	0.825	1099.3	23.8	0.887	728.2
*160	0.703	936.9	21.9	0.867	680.3
*190.1	0.628	837.0	19.5	0.845	616.2
*211	0.578	770.3	17.9	0.829	572.9

Molekuulgewicht: **150.11**. Straal van de kapillaire buis: 0 04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04803 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof smelt bij 51°.5 C. en kookt konstant bij 231.°5 C.; zij laat zich sterk onderkoelen. Bij 't kookpunt is $\chi = 16.6$ Erg De dichtheid bij 24.°4 C. is 0.9689.

VII.

Benzoëzure Methylester: $C_6H_5 . CO . O(CH_3)$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
0°	1.405	1873.1	41.0	1.106	1014.1
*25.1	1.306	1741.2	37.3	1.080	937.4
*45	1.222	1629.2	34.8	1.059	886.1
*74.3	1.110	1479.8	31.6	1.028	820.7
*94.5	1.034	1378.7	29.4	1.006	774.6
115.2	0.946	1261.2	27.4	0.984	732.7
135.3	0.875	1166.9	25.3	0.964	684.8
160	0.791	1054.6	22.8	0.937	629.9
192.5	0.686	914.6	19.7	0.902	558.2

Molekuulgewicht: **136.06**. Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04352$ cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het kookpunt der verbinding was 195. 2 C.; de vloeistof kan tot —21° C. onderkoeld worden en kristalliseert dan tot eene massa, die bij ca. —15° C. smelt. Bij 't kookpunt is $\chi = $ **19.4** Erg. per cM².

VIII.

Benzoëzure Aethylester: $C_6H_5 . CO . O(C_2H_5)$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−20°.5	1.338	1783.8	39.0	1.081	1045.7
0	1.271	1694.1	37.0	1.066	1001.3
* 25	1.213	1617.6	34.6	1.047	947.7
* 45.1	1.148	1530.4	32.7	1.032	904.3
* 75	1.044	1392.4	29.7	1.009	833.8
* 94.4	0.972	1295.9	27.6	0.995	782.1
114.6	0.892	1189.4	25.8	0.980	738.5
135.4	0.833	1110.6	24.0	0.964	694.6
160.2	0.740	985.7	21.3	0.945	624.7
192.1	0.649	865.0	18.6	0.921	554.9
200	0.628	838.0	18.0	0.914	539.7

Molekuulgewicht: **150.08**. Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04352$ cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt bij 210.°8 C.; zij kan tot —79° C. onderkoeld worden, doch kristalliseert dan zeer langzaam tot eene kristalmassa, die bij —57° C. smelt. Bij 't kookpunt is $\chi = $ **17.4** Erg. per cM².; bij —70° C. is de vloeistof zóó taai, dat geene betrouwbare meting van χ meer mogelijk bleek.

IX.

Benzoëzure Benzylester: $C_6H_5 . CO . O(CH_2 . C_6H_5)$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0 C.	in Dynes			
—21.8°	1.622	2162.4	47.4	1.153	1533.2
0	1.548	2063.5	45.2	1.136	1476.6
25	1.456	1941.9	42.5	1.115	1405.7
45	1.384	1851.8	40.5	1.099	1352.5
70.8	1.294	1725.8	37.6	1.078	1271.9
90.8	1.230	1640.0	35.8	1.062	1223.2
106.2	1.179	1572.4	34.3	1.042	1186.9
135.1	1.092	1455.2	31.7	1.027	1107.6
*159.9	0.949	1265.9	29.8	1.006	1055.6
*190	0.890	1186.7	27.9	0.982	1004.4
*211.5	0.849	1132.6	26.6	0.965	968.8

Molekuulgewicht: **212.10**. Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04803$ cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 308° C.; zij kan tot —70° C. onderkoeld worden en kristalliseert dan; 't smeltpunt ligt iets hooger dan 12° C. Bij 't kookpunt is $\chi = 22.4$ Erg. per cM². De dichtheid bij 25° C. was $d_{4^\circ} = 1.1151$; bij 50° C.: 1.0940; bij 75° C.: 1.0724. Bij t° is $d_{4^\circ} = 1.1357 - 0.000814\,t - 0.000000\,t^2$.

X.

Salicylaldehyde: $C_6H_5 . COH$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
0°	1.534	2045.5	44.8	1.176	989.4
25	1.443	1923.8	42.1	1.152	942.6
45.5	1.368	1823.8	39.9	1.132	903.9
70.7	1.274	1698.6	37.1	1.108	852.5
90.5	1.205	1606.5	35.0	1.090	813.1
116.2	1.115	1486.8	32.4	1.066	764.0
135.4	1.053	1403.8	30.6	1.052	727.9
*160	0.896	1195.1	28.1	1.030	677.9
*190	0.796	1061.9	24.9	1.002	607.2

Molekuulgewicht: **122.05**. Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04803$ cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookte konstant bij 192.°5 C.; zij wordt spoedig vast, en smelt bij —7° C. Bij 25° C. is de dichtheid: 1.1525; bij 50° C.: 1.1282; bij 75° C.: 1.1036. Bij t : $d_{4^\circ} = 1.1765 - 0.000954\,t - 0.00000024\,t^2$. Bij het kookpunt is $\chi = 24.8$ Erg. per cM².

XI.

Acetophenon: $CH_3 . CO . C_6H_5$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
24°.8	1.375	1833.6	40.1	1.024	963.5
44.7	1.277	1703.1	37.2	1.007	903.8
71	1.169	1558.9	34.0	0.984	839.1
90.3	1.098	1464.2	31.9	0.967	796.3
117	1.017	1356.2	29.5	0.945	747.8
135.3	0.966	1288.6	28.0	0.929	717.9
*160	0.824	1099.3	25.8	0.907	672.1
*189.9	0.750	999.4	23.4	0.881	621.5
*200	0.728	970.2	22.7	0.872	607.1

Molekuulgewicht: **120.06.** Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was hij: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 201. 5 C.; zij wordt bij —20° C. vast en smelt bij + 20°.5 C. Bij 't kookpunt is $\chi = 22.6$ Erg. per cM². De dichtheid is bij 25° C.: $d_{4°} = 1.0236$; bij 50° C.: 1.0026.

XII.

***α*-Campholeenzuur**: $(CH_3)_2 : C . CH . CH_2 \quad CO\,OH.$ / $>CH_2$ / $(CH_3) . C : CH$

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_4	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0 C.	in Dynes			
—19°.8	(1.695)	(2259.8)	(53.6)	1.030	(1598.6)
0	1.177	1569.2	37.0	1.016	1114.1
25	1.077	1436.6	33.8	0.999	1029.4
45.4	1.019	1358.5	31 9	0.985	980.9
70	0.953	1270.5	29.8	0.969	926.6
85.3	0.915	1220.1	28.6	0.960	895.0
117	0.846	1128.5	26.4	0.939	838.7
138.1	0.805	1073.2	25.1	0.925	805.6
156	0.771	1027.9	24.0	0.913	777.5
172	0.728	970.2	22.6	0.902	739.1
191.7	0.664	885.2	20.6	0.889	680.5
212	0.608	810.6	18.8	0.876	627.8

Molekuulgewicht: **168.13.** Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0 1 mM.

Onder 12 mM. druk kookt de verbinding konstant bij 153° C Beneden 0° was de vloeistof uiterst viskeus; ofschoon de vorming der gasbellen ca. 50 sekunden duurde, is toch de waarneming bij —19 C. niet meer betrouwbaar. Bij —79 C. wordt de stof vast; boven 160° C. wordt ze geel door beginnende ontleding.

Molekulaire Oppervlakte-energie
in Erg per cM².

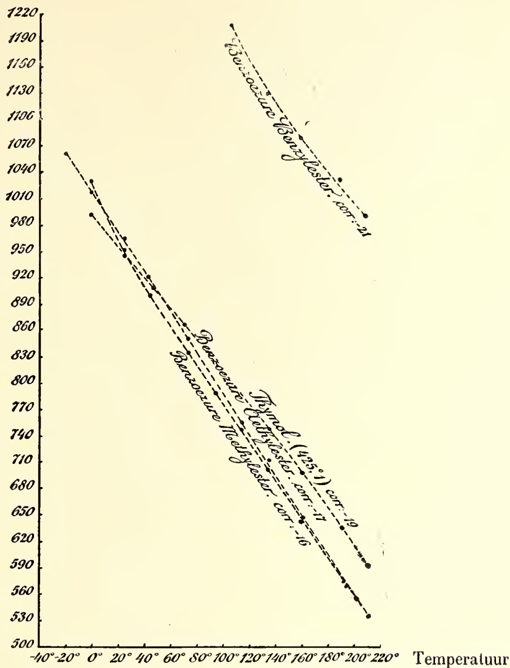


Fig. 2.

§ 3. *Waarden van de temperatuurkoëfficienten der molekulaire oppervlakte-energie bij de hier onderzochte vloeistoffen.*

Nitrobenzol.

Temperatuurtrajekt:	*Waarde van* $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ *in Erg:*
5° en 35°	1,53
35° en 71°	1,93
71° en 110°	2.16
110° en 145°	2,25
145° en 173°	2,31

ortho-Nitrotoluol.

0° en 25°	1,81
25° en 49°	2,19
49° en 123°	2,29
123° en 144°	2,42
144° en 170°	2,82

Dimethylaniline.

26° en 46°	2,72
46° en 184°	2,23

Thymol.

0° en 160°	1,83
160° en 211°	2,09

Aethylbenzoaat.

Temperatuurtraject:	*Waarde van* $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ *in Erg:*
— 20° en + 200°	2,29

Salicylaldehyde.

0° en 160°	1,98
160° en 190°	2,19

α-Campholeenzuur.

0° en 25°	3,39
25° en 45°.4	2,38
45°,4 en 79°	2,20
70° en 85°,3	2,06
85°,3 en 117°	1,77
117° en 156°	1,57

Boven 156° begint eene ontleding onder bruinkleuring. De temperatuurkoëfficient stijgt daardoor allengs: **2,40**; **2,96**; enz.

Aniline.

0° en 35°	1,57
35° en 70°	1,73
70° en 174°	2,16

ortho-Toluïdine.

— 20° en + 101°	1,98
101° en 144°	2,44
144° en 172°	2.85

Boven 160° treedt eene geleidelijke ontleding op, onder bruinkleuring.

Methylbenzoaat.

0° en 25°	3,0
25° en 45°	2,6
45° en 192°	2,21

Benzylbenzoaat.

Temperatuurtraject:	*Waarde van* $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ *in Erg:*
— 22° en + 135°	2,70
135° en 160°	2,08
160° en 211°	1,66

Acetophenon.

25° en 45°	2,99
45° en 71°	2,45
71° en 90°	2,19
90° en 160°	1,76
160° en 200°	1,61

Behalve enkele rechte lijnen, vindt men onder deze stoffen, in tegenstelling met die der vorige reeks, er meerdere, welke μ-t-krommen van 't type van het *water* bezitten.

Anorganisch-Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Groningen, Juni 1914.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van de Heeren F. M. JAEGER en JUL. KAHN: „*Onderzoekingen over de Temperatuurkoëfficienten der vrije Oppervlakte-energie van Vloeistoffen, in 't Temperatuurgebied van* —80° *tot* 1650° *C.*: **IV.** *Metingen aan enkele Alifatische en Aromatische Esters*".

(Mede aangeboden door den Heer ERNST COHEN).

§ 1. In de hier volgende mededeeling zijn de resultaten vermeld, waartoe de metingen der vrije oppervlakte-energie van een aantal esters gevoerd hebben. Omtrent zuiveringsmethoden en dichtheidsbepalingen kunnen wij verwijzen naar de mededeeling *II* dezer reeks [1]); ook de groepeering der gegevens en de beteekenis der figuren is geheel dezelfde, als daar werd aangegeven. Deze reeks omvat de volgende alifatische esters:

Azijnzure Amylester; *Oxaalzure Diaethylester*; *Malonzure Diaethylester*; *Broommalonzure Diaethylester*; *Aethylbenzylmalonzure Diaethylester*; *Wijnsteenzure Dimethylester* *Wijnsteenzure Diaethylester*; en de volgende aromatische verbindingen: *ortho-Nitroanisol*; *Salicylzure Methylester*; *Salicylzure Aethylester*; *Salicylzure Phenylester* (*Salol*); *Kaneelzure Methylester*.

I.

Azijnzure Amylester: $CH_3 . CO . O(C_5H_{11})$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—70°	1.099	1465.8	34.6	0.968	907.8
—21	0.915	1220.1	28.7	0.918	780.0
0	0.850	1132.6	26.6	0.896	734.9
25.8	0.771	1028.6	24.1	0.869	679.5
46	0.712	949.4	22.2	0.847	636.8
66.5	0.653	870.3	20.3	0.827	591.6
86.5	0.600	799.5	18.6	0.808	550.5
106	0.549	732.9	17.0	0.790	510.8
125	0.506	674.6	15.6	0.774	475.1
146	0.461	614.6	14.2	0.752	440.9

Molekuulgewicht: **130.11**. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het kookpunt der volkomen droge verbinding ligt bij 148.°4 C.; bij die temperatuur is $\chi = 14.2$ Erg. per cM².

[1]) F. M. JAEGER en M. J. SMIT, deze Verslagen. p. 365. (1914).

II.

Oxaalzure Diaethylester: $(C_2H_5)\,O\,.\,CO\,.\,CO\,.\,C(O_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C	in Dynes			
—20°.7	1.177	1569.9	37.0	1.139	941.0
0	1.111	1482.5	34.9	1.110	903.0
26	1.025	1366.5	32.1	1.074	848.8
46	0.952	1278.4	30.0	1.050	805.5
66.7	0.896	1195.1	28.0	1.025	764.0
86.5	0.818	1091.0	25.5	1.001	706.8
106	0.768	1024.4	23.9	0.977	673.3
125	0.717	955.9	22.2	0.954	635.4
145.5	0.650	866.6	20.1	0.930	581.1
166	0.568	757.3	17.6	0.905	521.8
184	0.478	637.3	14.6	0.883	440.0

Molekuulgewicht: **146.08**. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 99.°5 C., onder een druk van ca. 12 mM. Zij wordt in een bad van koolzuur en alkohol spoedig vast, en smelt dan bij −41.°5 C. Boven 160° C. schijnt de ester zich ietwat te ontleden.

III.

Malonzure Diaethylester: $(C_2H_5)\,O\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,O(C_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—19°.9	1.237	1649.2	35.5	1.095	985.3
0.7	1.167	1555.8	33.5	1.075	941.2
8.5	1.142	1523.2	32.9	1.068	928.4
25.2	1.077	1435.9	31.0	1.050	884.8
34.5	1.044	1391.9	30.0	1.041	861.2
50.1	0.994	1325.2	28.5	1.025	826.6
69.2	0.920	1226.8	26.3	1.005	772.9
102	0.804	1071.8	23.0	0.969	692.5
124.5	0.723	963.9	20.6	0.945	630.7
144	0.660	880.2	18.8	0.924	584.3
148.7	0.649	866.4	18.5	0.919	577.1
171	0.571	761.6	16.2	0.896	513.9

Molekuulgewicht: **160.1**. Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookte konstant bij 197.°3 C.; na kristallisatie smelt zij bij −50 C. Bij 25 C. was het specifiek gewicht: 1.0518; bij 50° C.: 1.0254. Bij 't kookpunt is de waarde van χ: **13.7** Erg. per cM².

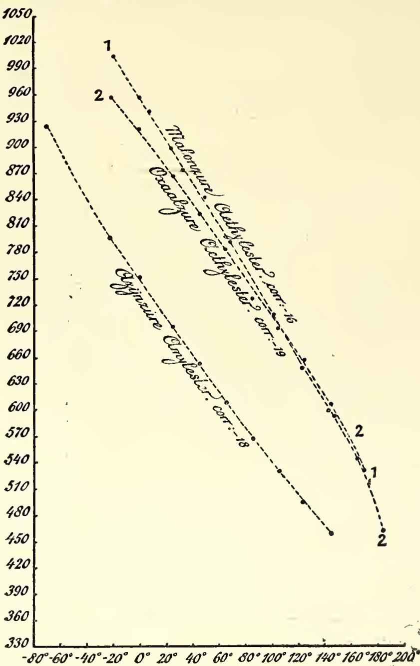

Molekulaire Oppervlakte-energie
in Erg. per c.M.²
1050
1020
990
960
930
900
870
840
810
780
750
720
690
660
630
600
570
540
510
480
450
420
390
360
330
-80° -60° -40° -20° 0° 20° 40° 60° 80° 100° 120° 140° 160° 180° 200° Temperatuur.
Malonzure Aethylester. corr: -16
Oxaalzure Aethylester. corr: -19
Azijnzure Amylester. corr: -18
1
2

Fig. 1.

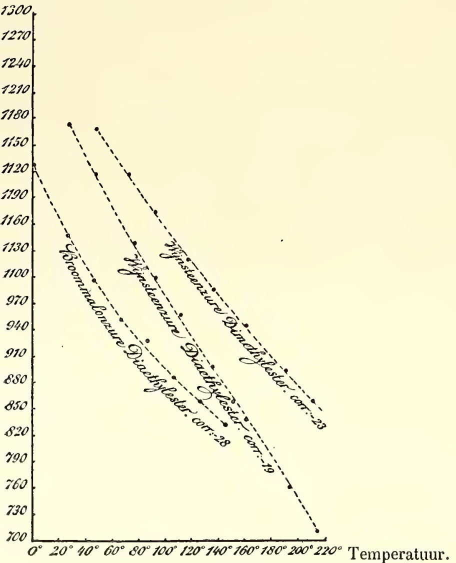

Molekulaire Oppervlakte-energie
in Erg. per c.M.²
1300
1270
1240
1210
1180
1150
1120
1190
1160
1130
1100
970
940
910
880
850
820
790
760
730
700
0° 20° 40° 60° 80° 100° 120° 140° 160° 180° 200° 220° Temperatuur.
Wijnsteenzure Dimethylester. corr: -23
Wijnsteenzure Diaethylester. corr: -19
Broommalonzure Diaethylester. corr: -28

Fig. 2.

IV.

Broommalonzure Diaethylester: $(C_2H_5)O \,.\, CO \,.\, CHBr \,.\, CO \,.\, O(C_2H_5)$.

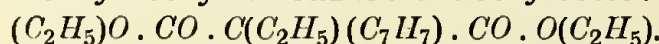
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−20°.7	1.250	1666.5	39.1	1.464	1168.2
0	1.165	1553.2	36.4	1.436	1101.6
26	1.065	1419.9	33.2	1.401	1021.5
45.5	0.999	1332.5	31.1	1.375	968.9
66.6	0.943	1257.6	29.3	1.347	925.4
86.5	0.896	1195.1	27.8	1.320	890.0
106.5	0.853	1136.8	26.4	1.293	856.9
126	0.815	1086.8	25.3	1.266	832.8
146	0.780	1039.9	24.2	1.240	807.7

Molekuulgewicht: **239.09.** Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder verminderden druk (ca. 20 mM.) kookte de verbinding konstant bij 121° C.; bij —54° C. wordt ze gelatine-achtig, maar kristalliseert niet. Boven 150° C. begint eene bruinkleuring op te treden, welke dus in eene beginnende ontleding haar oorzaak vindt. Het specifiek gewicht bij 25° C. is: $d_{4°} = 1.4022$; bij 50° C.: 1.3688; bij 75° C.: 1.3359; en bij $t°$ C.: $d_{4°} = 1.4361 - 0.001366\,t + 0.0000004\,t^2$.

V.

Benzylaethylmalonzure Diaethylester:


$(C_2H_5)O \,.\, CO \,.\, C(C_2H_5)\,(C_7H_7) \,.\, CO \,.\, O(C_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—20°.2	(2.174)	(2898.4)	(68.8)	1.086	(2775.0)
0	1.241	1654.5	39.0	1.072	1586.7
26	1.121	1494.9	35.2	1.052	1450.1
45.5	1.050	1399.9	32.9	1.035	1370.2
66.6	0.984	1311.7	30.8	1.016	1298.7
85.7	0.940	1253.4	29.4	1.001	1252.1
106	0.901	1201.2	28.1	0.986	1208.8
126	0.853	1136.8	26.6	0.971	1156.0
146	0.805	1073.2	25.1	0.956	1102.2
166	0.759	1011.9	23.6	0.941	1047.3
184	0.690	920.3	21.4	0.927	959.2
206.5	0.637	849.5	19.7	0.911	893.3

Molekuulgewicht: **278.18.** Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 12 mM. druk kookte de stof konstant bij 189° C.; bij —79° C. wordt de stof tot een zwak opaliseerend glas. Reeds bij —20° C. is de viskositeit enorm groot, bij 0° C. nog zéér groot; bij deze temperatuur duurde de vorming der gasbellen ca. 40 sekunden. 't Specifiek gewicht $d_{4°}$ bij 25° C. is: 1.0531; bij 50° C.: 1.0322; bij 75° C.: 1.0098; bij $t°$ in 't algemeen: $d_{4°} = 1.0725 - 0.000746\,t - 0.0000012\,t^2$.

VI.

Wijnsteenzzure Dimethylester: $(CH_3)O.CO.CH(OH)CH(OH).CO.O(CH_3)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
45°	1.490	1986.6	43.2	1.306	1144.6
70.7	1.405	1873.1	40.7	1.281	1092.2
90.7	1.340	1786.5	38.8	1.261	1052.2
116.2	1.255	1673.2	36.3	1.235	998.2
135.5	1.200	1599.5	34.7	1·216	964.1
*159.6	1.046	1395.0	32.7	1.192	920.7
*190	0.974	1299.2	30.4	1.151	876.1
*210.3	0.929	1238.5	28.9	1.131	842.7

Molekuulgewicht: **178.08**. Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04803 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt onder 12 mM. druk konstant bij 180° C.; bij - 79° C. wordt ze tot een glas, dat dan uiterst langzaam kristalliseert; daarna smelt ze pas bij 48° C. Zelfs bij 25° C. is de ester zóó viskeus, dat geene vertrouwbare metingen mogelijk blijken.

VII.

Wijnsteenzure Diaethylester: $(C_2H_5)O.CO.CH(OH).CH(OH).CO.O(C_2H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
25°	1.317	1755.5	37.6	1.210	1155.4
45.3	1.241	1654.4	35.4	1.191	1099.3
74.3	1.134	1512.0	32.3	1.164	1018.5
91.1	1.082	1443.0	30.8	1.147	980.8
110.1	1.024	1364.9	29.1	1.129	936.5
134.7	0.948	1263.8	26.9	1.105	878.2
150.1	0.899	1199.4	25.5	1.091	839.6
160.3	0.872	1162.7	24.7	1.081	818.2
192.7	0.765	1019.9	22.0	1.050	743.1
212.7	0.716	955.9	20.2	1.032	690.2

Molekuulgewicht: **206.11**. Straal van de kapillaire buis: 0.04352 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Bij ongeveer 16 mM. druk is 't kookpunt 166.5 C. Bij —79° C. wordt de vloeistof tot een glas, dat bij —20° zeer langzaam kristalliseert; na 5 of 6 uren pas is alles kristallijn geworden; het smeltpunt ligt dan bij ongeveer 15° C. Bij 0° C. en lagere temperaturen, is de vloeistof te viskeus, om betrouwbare metingen mogelijk te maken.

VIII.

ortho-Nitro-Anisol: $(CH_3)\ O\ .\ C_6H_4\ .\ (NO_2)$.
(1) (2)

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
0°	1.613	2150.4	50.8	1.273	1237.6
25.4	1.537	2048.8	48.4	1.247	1195.4
44.9	1.480	1973.8	46.6	1.227	1165.1
70.1	1.390	1853.0	43.7	1.202	1106.1
85.3	1.340	1786.4	42.1	1.187	1074.6
117	1.227	1635.8	38.4	1.156	997.6
138.2	1.160	1546.5	36.3	1.135	947.3
156	1.109	1478.2	34.7	1.118	921.8
172	1.043	1390.8	32.6	1.102	874.4
191.5	0.968	1290.5	30.2	1.083	819.4
212	0.850	1133.0	26.5	1.062	728.8

Molekuulgewicht: **153.07**. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 272° C.; bij 20° wordt ze vast, en smelt dan eerst weder bij 10° C. Boven 165° C. treedt eene langzame ontleding in. Het specifiek gewicht bij 25° C. is $d_{4^\circ} = 1.2472$; bij 50° C.: 1.2218; bij 75° C.: 1.1970. Bij t° C. algemeen: $d_{4^\circ} = 1.2732 - 0.001052\,t + 0.00000048\,t^2$.

IX.

Salicylzure Methylester: $C_6H_4\,(OH)\ .\ CO\ .\ OCH_3$.
(1) (2)

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—19°.8	1.518	2023.8	44.2	1.220	1102.9
0.3	1.436	1914.8	41.8	1.202	1053.4
* 25	1.372	1829.0	39.1	1.179	998.1
* 45	1.303	1737.2	37.1	1.158	956.4
* 74.7	1.193	1590.1	33.9	1.128	891.7
* 94	1.124	1498 2	31.9	1.110	848.3
114.5	1.031	1374 2	29.8	1.092	801.2
135.2	0.968	1290.5	27.9	1.073	758.4
160.5	0.867	1155.9	24.9	1.050	686.7
192.9	0 760	1013.7	21.8	1.021	612.6
212.2	0.696	928.1	19.8	1.003	562.9

Molekuulgewicht: **152.06**. Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04352 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookt konstant bij 217°.6 C.; zij kan tot —50° C. onderkoeld worden en kristalliseert dan tot eene massa, die bij —16° C. smelt. Bij het kookpunt is $\chi = 19.3$ Erg. per cM². De dichtheid d_{4° is bij 25° C.: 1.1787; bij 50° C.: 1.1541; bij 75° C.: 1.1285. Bij t° C.: $d_{4^\circ} = 1.2023 - 0.000924\,t - 0.0000008\,t^2$.

X.

Salicylzure Aethylester: $C_6H_4(OH)_{(1)} . CO . O(C_2H_5)_{(2)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0 C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
0°	1.346	1794.5	39.1	1.154	1073.8
* 25	1.275	1700.4	36.3	1.130	1011.0
* 45.1	1.206	1608.5	34.3	1.110	966.7
* 74.1	1.110	1479.8	31.5	1.082	903.0
* 94.3	1.047	1395.9	29.7	1.063	861.6
115.1	0.963	1284.1	27.8	1.043	816.7
135.2	0.906	1207.4	26.1	1.024	776.2
159.8	0.828	1103.8	23.8	1.001	718.6
193	0.723	964.2	20.7	0.980	633.9
212.5	0.669	892.1	19.1	0.962	592.2

Molekuulgewicht: **166.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM. bij de met * gemerkte waarnemingen was deze: 0.04352 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM

De stof kookt konstant bij 231.°2 C.; bij —20° C. wordt ze vast, en smelt dan bij ca. —10° C. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: **17.6** Erg. per cM². Het specifiek gewicht bij 25° C. is: 1.1298; bij 50° C.: 1.1053; bij 75° C.: 1.0806. Bij t C.: $d_{4^\circ} = 1.1541 - 0.000968\,t - 0.00000016\,t^2$.

XI.

Salicylzure Phenylester (Salol): $C_6H_4(OH)_{(1)} . CO . O(C_6H_5)$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—20.°1	(2.613)	(3482.8)	(76.5)	1.221	(2396.4)
0	1.571	2095.1	45.7	1.202	1446.7
25	1.485	1980.6	43.2	1.179	1385.2
45	1.419	1892.3	41.2	1.160	1305.1
72	1.335	1779.7	38.7	1.136	1272.0
90.1	1.272	1695.8	36.8	1.120	1221.1
116	1.193	1590.4	34.5	1.098	1160.0
135	1.132	1509.3	32.7	1.078	1130.3
*160	0.971	1295.0	30.3	1.055	1046.3
*189.8	0.890	1186.7	27.7	1.026	974.5
*211.6	0.846	1128.5	26.3	1.006	637.5

Molekuulgewicht: **214.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was deze straal: 0.04803 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Onder 12 mM. druk kookte het salol bij 173° C.; bij —33° C. wordt het spontaan vast, en smelt dan bij +42° C. Het kan zeer sterk onderkoeld worden en heeft eene geringe kristallisatie-snelheid. Bij 35° C. is 't specifiek gewicht: 1.1697; bij 50° C.: 1.1553; bij 75° C.: 1.1330

Enkele andere van phenolen afgeleide derivaten, zijn reeds vroeger door den eerste onzer beschreven:[1]) *Anisol; Phenetol; Anethol; Guajacol; Resorcine-Monomethyl-* en *-Dimethylaether* en *Hydrochinon-dimethylaether*. De temperatuurkoëfficienten dezer verbindingen zijn in deze mededeeling opgenomen, aangezien zij vroeger niet vermeld zijn. (Zie ook de beide voorgaande mededeelingen).

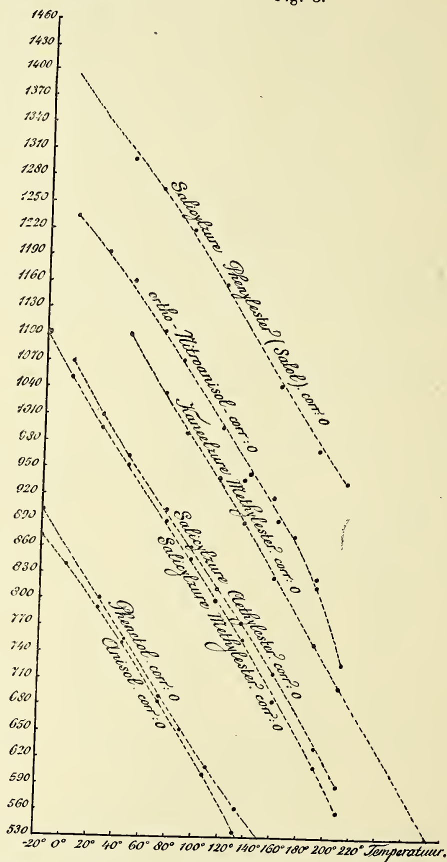


Fig. 3.

[1]) F. M. JAEGER, deze Verslagen, p. 354 seq. (1914).

XII.

Kaneelzure Methylester: $C_6H_5 . CH : CH . CO . O(CH_3)$.					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
45°	1.329	1771.8	38.7	1.062	1105.2
71	1.230	1639.8	35.8	1.038	1038.1
90.6	1.166	1554.5	33.9	1.020	994.5
116.2	1.092	1455.2	31.7	0.997	944.2
135.4	1.024	1365.2	29.7	0.980	894.9
*159.7	0.868	1157.6	27.1	0.958	829.0
*190.5	0.777	1035.9	24.2	0.930	755.1
*210.9	0.712	949.4	22.1	0.911	699.1

Molekuulgewicht: **162.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04803$ cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De ester kookt bij 253.°5 C., en smelt bij 36.°5 C. Bij het kookpunt heeft χ de waarde: **18.5** Erg. per cM². Het specifiek gewicht bij 35° C. is: $d_{4^\circ} = 1.0700$; bij 50° C.: 1.0573; bij 75° C.: 1.0340.

§ 3. *Waarden van de temperatuurkoëfficienten der molekulaire oppervlakte-energie μ bij de hier onderzochte vloeistoffen.*

Azijnzure Amylester.

Temperatuurtrajekt.	*Waarde van* $\frac{\partial \mu}{dt}$ *in Erg.*
— 70° en — 21°	2,59
— 21° en + 66°	2,14
66° en 106°	2,03
106° en 148°	1,73

Oxaalzure Diaethylester.

Temperatuurtrajekt:	*Waarde van* $\frac{\partial \mu}{dt}$ *in Erg:*
— 20° en 0°	1,8
0° en 66°	2,02
66° en 106°	2,2
106° en 146°	2,3
146° en 184°	3,6

Boven 146° schijnt eene ontleding te beginnen.

Malonzure Diaethylester.

Temperatuurtrajekt:	*Waarde van* $\frac{\partial \mu}{dt}$ *in Erg:*
— 20° en + 171°	2,52

Broommalonzure Diaethylester.

— 21° en 0°	3,20
0° en 26°	3,08
26° en 46°	2,67
46 en 67°	2,04
67° en 86°	1,75
86° en 106°	1,63
106° en 126°	1,35
126° en 146°	1,23

Wijnsteenzure Dimethylester.

45° en 117°	2,08
117° en 160°	1,77
160° en 210°	1,53

ortho-Nitroanisol.

0° en 45°	1,61
45° en 172°	2,29
172° en 192°	2,82
192° en 212°	4,45

Boven 170° begint eene geleidelijke en zeer langzame ontleding merkbaar te worden.

Salicylzure Aethylester.

0° en 212°	2,23

Kaneelzure Methylester.

45° en 210,°9	2,44

Anisol.

Temperatuurtrajekt:	$\frac{\partial\mu}{\partial t}$ *in Erg:*
— 21° en + 45°	1,88
45° en 91°	2,14
91° en 151°	2,63

Anethol.

24,°7 en 75,°1	2,53
75° en 213°	2,25

Resorcine-Monomethylaether

— 20° en 0°	*niet* onafhankelijk van de viskositeit te bepalen.
0° en 26°	4,3
26° en 46°	2,45
46° en 184°	1,82
184° en 206°	2,97

Boven 184° treedt eene ontleding op.

Aethylbenzylmalonzure Diaethylester.

— 20° en 0°	*niet* onafhankelijk van de viskositeit te bepalen.
0° en 26°	5,2
26° en 66°	3,7
66° en 106°	2,25
106° en 126°	2,6
126° en 146°	2.7
146° en 166°	2,75
166° en 206°	3,85

Boven 166° begint zich weder eene langzame ontleding te doen gevoelen.

Wijnsteenzure Diaethylester.

25° en 74°,3	2,75
74° en 213°	2,35

Salicylzure Methylester.

— 19,°8 en 212°	2,30

Salicylzure Phenylester (Salol).

— 20° en 211,°6	2,43

Phenetol.

Temperatuurtrajekt:	$\frac{\partial\mu}{\partial t}$ *in Erg:*
— 12° en 0°	2,0
0° en 74°,3	2,29
74° en 160°	2,13

De lijn is bijna recht, met $\frac{\partial\mu}{\partial t} = 2{,}14$.

Guajacol.

26° en 146°	2,17
146° en 206°	2,66

Resorcine-Dimethylaether.

— 22° en 0°	2,83
0° en 210°	2,25

Pyridine.

— 79° en — 20°	1,79
— 20° en + 25°	2,04
25° en 92°	1,60

Hydrochinon-Dimethylaether.

66° en 106°	2,11
106° en 166°	2,46
166° en 206°	2,88

Tot 166° valt de μ-t-lijn *praktisch* met die van 't *guajacol* en den *resorcine-dimethylaether* samen.

α-Picoline.

— 70° en — 20°,7	2,83
— 20°,7 en + 126°	2,02

Chinoline.

– 21° en + 45,°2	1,92
45° en 115°	2,10
115° en 230°	2,33

§ **5.** Ook bij de hier onderzochte stoffen kan men konstateeren, dat eene intredende ontleding der stof de waarden van χ en μ buitengewoon sterk met de temperatuur gaan afnemen: $\frac{\partial \mu}{\partial t}$ wordt in alle deze gevallen met stijgende temperatuur snel grooter. Voorts blijkt uit 't geval van het *salol*, van den *aethylbenzylmalonzuren diaethylester*, van den *resorcine-monomethylaether*, enz., dat bij zéér groote viskositeit der vloeistof, deze groote wrijving een merkbaar storenden invloed op het doen van juiste bepalingen kan uitoefenen; anderzijds bewijst het geval van het *dimethyltartraat*, hoe soms, ook bij aanzienlijke waarden dier inwendige wrijving, tòch goede metingen verricht kunnen worden.

Anorganisch Chemisch
Laboratorium der Rijks-Universiteit

Groningen, Juni 1914.

Scheikunde. — De Heer v. ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den Heer F. M. JAEGER: „*Onderzoekingen over de Temperatuurkoefficienten der vrije Oppervlakte-energie van Vloeistoffen in het Temperatuurgebied van* — 80° *tot* 1650° *C*: **V**: *Metingen aan enkele Aromatische en Cyklische Koolwaterstoffen en hunne Halogeenderivaten*".

(Mede aangeboden door den heer ERNST COHEN).

§ **1.** Mede ter beoordeeling van de vraag naar een eventueel verband tusschen de chemische konstitutie der vloeistoffen en de grootte hunner vrije oppervlakte-energie, alsmede van haren temperatuurkoëfficient, zijn in 't volgende de uitkomsten der metingen medegedeeld, welke aan eene reeks van in eenvoudig substitutie-verband staande koolwaterstoffen en enkele hunner halogeenderivaten, zijn verricht. Omtrent de zuiveringsmethoden en de bepalingen van

het specifiek gewicht, alsmede over de beteekenis der figuren, kan naar de voorgaande mededeelingen [1]) worden verwezen.

Deze reeks omvat de volgende termen:

Benzol; *Toluol*; *para-Xyol*; *Mesityleen*; *Pseudocumol*; *Triphenylmethaan*; *Chloorbenzol*; *Broombenzol*; *meta-Dichloorbenzol*; *para-Fluoorbroombenzol*; *meta-Fluoortoluol*; *para-Chloortoluol.*

Voorts is, ter vergelijking met het benzol, nog het *Cyclohexaan* opgenomen; de gegevens omtrent het benzol zijn reeds vroeger door mij gepubliceerd [1]), doch hier volledigheidshalve nog eens naast die voor de andere koolwaterstoffen der reeks geplaatst.

De verkregen getalwaarden zijn op de bekende wijze in tabellen vereenigd.

§ 2. *Aromatische Koolwaterstoffen en enkele Halogeenderivaten.*

I.

Cyklohexaan: C_6H_{12}.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
9°	0.830	1106.8	28.3	0.788	636.7
19	0.785	1046.5	26.7	0.778	605.9
24.6	0.755	1007.6	25.7	0.773	585.7
40	0.682	909.2	23.1	0.768	529.2
58	0.601	801.2	20.3	0.744	474.6
70	0.548	730.6	18.4	0.732	434.9
80	0.504	671.6	16.9	0.723	402.7

Molekuulgewicht: **84.1.** Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De vloeistof kookt konstant bij 80.°7 C.; hierbij is χ: **16.4** Erg. per cM². Zij wordt bij 0° C. vast; 't smeltpunt is: +8° C. Het specifiek gewicht bij 25° C. is. 0.7733; bij 35° C.: 0.7645; bij 50° C.: 0.7515. Bij $t°$ C.: $d_{4°} = 0.7958 - 0.000913\,t + 0.00000053\,t^2$.

[1]) F. M. Jaeger en M. J. Smit, deze Verslagen, p. 365 en 386 (1914); F. M. Jaeger en J. Kahn, deze Verslagen, p. 395 (1914); zie ook: F. M. Jaeger, deze Verslagen p. 330 (1914).

II.

Benzol: C_6H_6.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
5°.4	1.077	1436.7	30.9	0.895	607.7
9.5	1.055	1406.5	30.2	0.889	596.6
25.1	0.969	1291.9	27 7	0.873	553.8
35	0.920	1226.5	26.3	0.862	530.3
55	0.836	1114.6	23.8	0.841	487.8
74.6	0.757	1009.2	21.6	0.817	451.4

Molekuulgewicht: **78.05**. Straal van de kapillaire buis: 0.04385 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding is reeds vroeger [1]) beschreven, en hier alleen ter vergelijking nogmaals opgenomen. Het kookpunt is 80. 5 C.; bij deze temperatuur was $\chi = $ **20.7** Erg. per cM².

[1]) Jaeger, Deze Verslagen p. 354 (1914).

III.

Toluol: $CH_3 . C_6H_5$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
—71°	1.385	1846.5	43.7	0.956	918.1
—21	1.090	1453.2	34.3	0.905	747.6
0	1.006	1340.8	31.6	0.884	699.5
26	0.906	1207.6	28.4	0.860	640.3
46	0.831	1107.6	26.0	0.841	595.0
66.6	0.756	1007.7	23.6	0.823	547.9
86.5	0.693	924.4	21.6	0.803	509.7
106	0.637	849.5	19.8	0.783	475.2

Molekuulgewicht: **92.06**. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Alle toluol uit den handel bleek bij —79° C. eene troebeling en eene geringe afscheiding eener vaste stof te geven. Daarom werd het uit phenylazijnzuren natron door droge distillatie op nieuw bereid, en met fosforpentoxyde gedroogd. Het kookt bij 109.°4 C. en blijft tot —20° C. volkomen helder; bij —79° vertoont het, evenals andere koolwaterstoffen (pseudocumol) nog eene lichte troebeling. Bij het kookpunt is $\chi = $ **19.5** Erg. per cM².

IV.

para-Xylol: $(CH_3)_{(1)} . C_6H_4 . (CH_3)_{(4)}$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
25°.7	0.928	1236.7	29.1	0.857	723.3
45.9	0.853	1137.2	26.7	0.839	672.6
66	0.774	1031.9	24.2	0.821	618.5
86.5	0.709	945.2	22.1	0.802	573.7
106	0.648	863.9	20.1	0.784	529.8
126	0.597	794.6	18.5	0.766	495.2

Molekuulgewicht: **106.08.** Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt bij 136.°2 C. en smelt bij 15° C. Bij het kookpunt is χ = ca. **18.1** Erg. per cM². Bij 20° is $d_{4°}$ = 0.8611.

V.

Mesityleen: $(CH_3)_3 . C_6H_3$. (1-3-5-).

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht $d_{4°}$	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes			
—20°.8	1.141	1521.1	32.6	0.897	853.2
0	1.061	1415.4	30.3	0.880	803.2
25.5	0.972	1296.0	27.7	0.859	746.2
45.2	0.907	1208.7	25.8	0.843	703.8
74.7	0.807	1075.4	22.9	0.818	637.3
91.3	0.755	1006.4	21.4	0.804	602.5
110	0.700	933.0	19.8	0.788	565.0
134.5	0.631	841.0	17.8	0.768	516.7
150.5	0.585	781.2	16.5	0.754	484.8
160.5	0.562	749.3	15.8	0.741	469.7

Molekuulgewicht: **120.1.** Straal van de kapillaire buis: 0.04352 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 162.°8 C. Bij —46° C. stolt ze tot eene uit lange, glanzende naalden bestaande kristalmassa.

VI.

Pseudocumol: $(CH_3)_3 . C_6H_3$ (1-2-4-).					
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_4.	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—21°	1.084	1444.9	34.1	0.910	883.9
0	1.031	1374.1	32.4	0.893	850.5
26	0.953	1270.1	29.9	0.871	798.0
46	0.890	1186.4	27.9	0.855	753.9
66.5	0.828	1103.5	25.9	0.839	708.8
85.5	0.768	1024.4	24.0	0.823	665.2
105	0.725	966.1	22.6	0.807	634.7
125	0.656	874.5	20.4	0.792	580.1
145.9	0.600	799.5	18.6	0.776	536.2
166	0.525	699.6	16.2	0.760	473.5

Molekuulgewicht: **120.1**. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookt konstant bij 168.°5 C.; zij wordt bij —79° C. vast, en smelt dan bij —60.°5 C. Bij het kookpunt is $\chi = 15.8$ Erg. per cM².

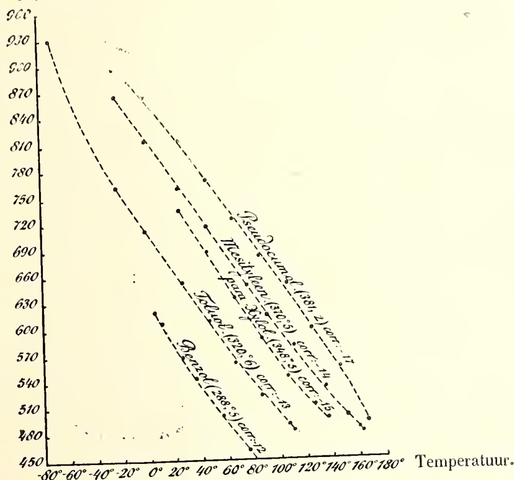


Fig. 1.

VII.

Triphenylmethaan: $CH(C_6H_5)_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
138°.4	1.074	1432.4	33.7	0.984	1330.5
156	1.044	1391.9	32.8	0.971	1302.6
171	0.999	1332.5	31.3	0.959	1257.1
194	0.909	1211.9	28.4	0.942	1154.4
212	0.833	1110.5	26.0	0.928	1067.4

Molekuulgewicht: **244.11.** Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding smelt bij 92° C.; het is nauwelijks mogelijk, om haar in onderkoelden toestand te houden. Boven 165° C. treedt eene langzame ontleding in, zoodat de stof eindelijk donker gekleurd wordt.

VIII.

Chloorbenzol: $C_6H_5\,Cl$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—16°	1.252	1668.8	38.0	1.144	809.6
0	1.184	1578.3	35.9	1.128	772.1
** 25	1.143	1524.5	32.9	1.101	719.1
** 35	1.099	1465.5	31.6	1.090	695.3
50	0.980	1306.6	29.6	1.073	658.1
70.5	0.893	1190.2	26.9	1.051	606.4
90	0.805	1079.0	24.2	1.029	553.3
* 102	0.807	1075.4	22.7	1.016	523.4
* 114.5	0.751	1001.8	21.1	1.003	490.7
* 122	0.717	955.9	20.1	0.995	470.0

Molekuulgewicht: **112.50.** Straal van de kapillaire buis: 0.04638 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04352$ cM.; bij die met ** 0.04408 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 131° C.; bij —34°.5 C. is ze geheel kristallijn.

IX.

Broombenzol: C_6H_5Br.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−17°.5	1.394	1858.6	42.2	1.546	918.4
2.1	1.309	1746.4	39.6	1.519	872.0
*25	1.267	1698.5	36.5	1.488	814.9
*35.6	1.229	1638.5	35.2	1.474	790.8
*49.8	1.172	1562.5	33.5	1.456	758.8
71.5	1.032	1375.6	31.0	1.425	712.3
90.5	0.953	1270.5	28.5	1.399	663.0
** 125.5	0.875	1167.3	24.5	1.351	583.3
** 153	0.758	1011.0	21.1	1.313	512.0

Molekuulgewicht: **156.96**.

Straal van de kapillaire buis: 0.04638 cM.; bij de met * gemerkte waarnemingen was $R = 0.04408$; bij die met **: 0.04352 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookte konstant bij 154° C.

X.

meta-Dichloorbenzol: $C_6H_4Cl_2$ **(1-3-)**.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−22°	1.433	1910.3	41.6	1.332	956.8
0	1.328	1770.6	38.5	1.309	895.9
25	1.230	1640.0	35.6	1.282	840.0
44.9	1.156	1540.9	33.4	1.260	797.9
71	1.061	1414.7	30.6	1.230	742.2
90.7	0.993	1324.6	28.6	1.213	700.2
116.4	0.912	1216.5	26.2	1.185	651.5
136	0.858	1144.4	24.6	1.164	619.0
*160	0.737	982.7	22.8	1.138	582.4

Molekuulgewicht: **146.93**.

Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; de met * gemerkte waarneming werd met een kapillair van 0.04803 cM. gedaan. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De stof kookte konstant bij 172.°5 C.; zij kan sterk onderkoeld worden, doch smelt, na kristallisatie, weer bij —19° C. Bij 't kookpunt is χ: **22.2** Erg. per cM². De dichtheid bij 25° C. is $d_{4^\circ} = 1.2824$; bij 50° C.: 1.2543; bij 75° C.: 1.2253; bij t° C.: $1.3096 - 0.00107t - 0.00000072t^2$.

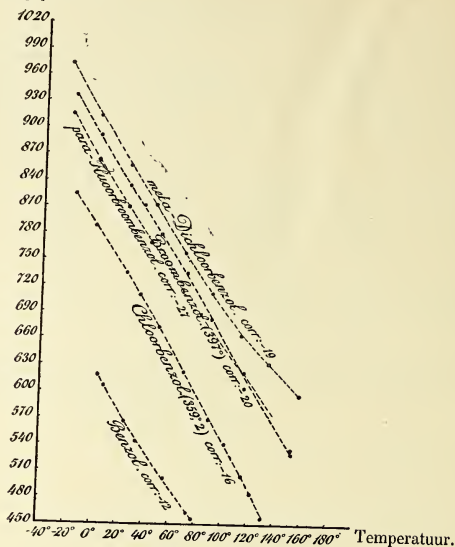


Fig. 2.

XI.

para-Fluoorbroombenzol: $C_6H_4 . F . Br$ **(1-4-).**

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
−21°	1.281	1707.8	39.8	1.654	890.2
0	1.198	1597.2	37.2	1.626	841.5
25.5	1.106	1474.1	34.3	1.590	787.6
45.3	1.031	1374.1	31.9	1.561	741.6
70	0.953	1270.1	29.4	1.522	695.1
84.7	0.906	1207.6	27.9	1.504	663.8
117	0.810	1079.9	24.8	1.460	602.8
138	0.734	978.6	22.4	1.436	550.5

Molekuulgewicht: 174.95. Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

't Kookpunt was konstant bij 150° C.; de waarde van χ is hier 21.2 Erg. per cM². Het specifiek gewicht bij 25° C. is: $d_{4^\circ} = 1.5908$; bij 50 C.: 1.5538; bij 75° C.: 1.5147; bij t° C.: $d_{4^\circ} = 1.6257 - 0.00135\,t - 0.00000168\,t^2$.

XII.

meta-Fluoortoluol: $CH_3 . C_6H_4 . F$ (1) (3).

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
—71°	1.337	1782.5	42.1	1.097	909.0
—20.5	1.090	1453.3	34.2	1.041	764.7
0	1.006	1340.9	31.5	1.021	713.5
25.4	0.906	1207.9	28.3	0.994	652.6
45.3	0.839	1118.5	26.2	0.973	612.8
70.2	0.760	1021.2	23.8	0.947	566.8
84.9	0.721	961.9	22.4	0.932	539.2

Molekuulgewicht: **110.06.** Straal van de kapillaire buis: 0.04803 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het kookpunt der verbinding is 114.°5 C.; de waarde van χ is hier: **20.2** Erg. per cM². Het specifiek gewicht is bij 25° C.: $d_{4^\circ} =$ $= 0.9942$; bij 50° C.: 0.9680; bij 75° C.: 0.9420; bij $t°$ C.: $d_{4^\circ} = 1.0206 -$ $- 0.00106\,t + 0.00000016\,t^2$.

XIII.

para-Chloortoluol: $CH_3 . C_6H_4\,Cl$ (1) (4).

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².	Specifiek Gewicht d_{4°	Molekulaire Oppervlakte-energie μ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes			
25°	1.137	1515.8	32.9	1.065	795.0
44.7	1.059	1410.2	30.6	1.045	748.8
71	0.959	1279.6	27.7	1.018	689.8
90.2	0.895	1193.2	25.8	0.999	650.6
116.1	0.813	1083.9	23.4	0.973	600.6
135.7	0.760	1013.8	21.8	0.953	567.3
* 160	0.653	870.3	20.2	0.928	535.1

Molekuulgewicht: **126.51.** Straal van de kapillaire buis: 0.04439 cM.; bij de met * gemerkte waarneming was deze: 0.04803 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding kookt konstant bij 162.°5 C.; zij wordt bij —22° C. vast, en smelt dan bij + 7.°5 C. Bij het kookpunt is χ: **20.1** Erg. per cM².

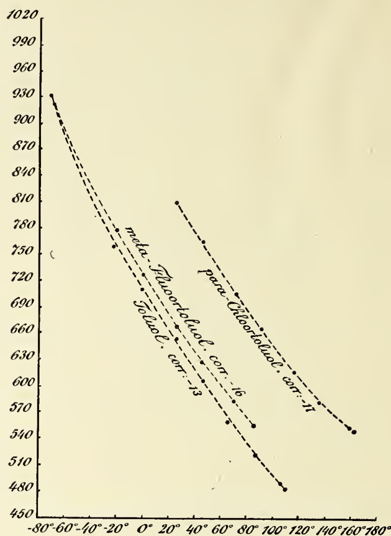


Fig. 3.

§ **3**. *Waarden van de temperatuurkoefficienten der molekulaire oppervlakte-energie μ bij de hier onderzochte vloeistoffen.*

Cyclohexaan.

Temperatuurtrajekt:	*Waarde van* $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ *in Erg:*
9° en 80°	3,32

De waarde van den temperatuurkoëfficient is opvallend groot; de μ-t-kromme echter is bijna eene rechte lijn.

Benzol.

5°,4 en 25°,1	2,73
25 en 55	2,20
55 en 74 ,6	1,85

Toluol.

Temperatuurtrajekt:	$\frac{\partial\mu}{\partial t}$ *in Erg:*
— 71° en — 21°	3,40
— 21 en 66,6	2,27
67 en 86,5	1,90
86 ,5 en 109	1,76

para-Xylol.

25°,5 en 45°		2,53
45 en 86		2,43
86 en 106		2,21
106 en 126		1,71

Pseudocumol.

— 21° en 0°		1,60
0 en 26		2,00
26 en 146		2,18
146 en 166		3,0

Chloorbenzol.

— 16° en + 25°		2,79
25 en 50		2,42
50 en 122		2,60

meta-Dichloorbenzol.

— 22° en 0°		2,79
0 en 25		2,23
25 en 91		2,11
91 en 117		1,88
117 en 136		1,64
136 en 160		1,51

meta-Fluoortoluol.

— 71° en — 20°,5		2,85
— 20,5 en 0		2,49
0 en 25,4		2,38
25,4 en 45,3		1,99
45,3 en 84,9		1,85

Mesityleen.

— 20°,8 en 0°		2,40
0 en 75		2,20
75 en 110		2,06
110 en 150		1,97

Triphenylmethaan.

138°,4 en 156°		1.59
156 en 171		3.03
171 en 194		4.46
194 en 212		4.83

Broombenzol.

— 17,°5 en + 125,°5		2,38
125,5 en 153		2,53

para-Fluoorbroombenzol.

— 21° en 0°		2,41
0 en 45		2,09
45 en 117		1.97
117 en 150		2,49

para-Chloortoluol.

25° en 45°		2,33
45 en 71		2,23
71 en 116		1,97
116 en 160		1,49

Vooral de laatste vier voorbeelden toonen weder zeer duidelijk, dat de grootheid $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ *niet* als eene konstante mag worden beschouwd, doch dat zij zelve weer eene funktie van de temperatuur is; in de meeste gevallen op zóódanige wijze, dat zij met stijgende temperatuur afneemt. Bij *chloor*-, en *broombenzol* is echter blijkbaar juist het omgekeerde 't geval. Evenzoo behooren *benzol*, *toluol*, *p-xylol*, en *mesityleen* tot de eerste groep van stoffen, terwijl het met 't mesityleen isomere *pseudocumol* juist een toenemen van $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ met stijgende temperatuur verraadt. De afwijkingen van het lineaire verloop zijn zóó aanzienlijk, en meestal zóó systematisch, dat zij aan waarnemingsfouten niet geweten kunnen worden, en dus de veranderlijkheid van $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ met de temperatuur, als een essentieel feit moet worden aanvaard.

Groningen, Juni 1914. *Anorganisch Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit.*

Scheikunde. De Heer ROMBURGH biedt een mededeeling aan van den Heer F. M. JAEGER: „*Onderzoekingen over de Temperatuurkoëfficienten der vrije Oppervlakte-energie van Vloeistoffen in het Temperatuurgebied van* — 80° *tot* — 1650° *C.*: **VI**: *Algemeene Opmerkingen.*"

(Mede aangeboden door den Heer ERNST COHEN).

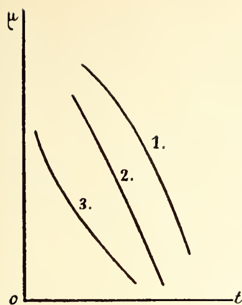
§ 1. Wanneer wij thans de bij de studie dezer 72 organische en een tiental anorganische vloeistoffen opgedane ervaringen daartoe benuttigen, om al vast tot eenige meer algemeene gevolgtrekkingen te geraken, dan laat zich in dit verband het volgende op den voorgrond stellen.

Vooreerst blijkt nog weer eens ten overvloede, dat *de vrije oppervlakte-energie der vloeistoffen,* — ook in 't bijzonder geval der *elektrolytisch geleidende,* bij zéér hooge temperaturen onderzochte gesmolten metaalzouten, — *steeds met stijgende temperatuur afneemt.* Dit feit, waarop ook binnen het tot dusverre onderzochte temperatuurgebied, nog nooit eene uitzondering is gevonden, is op grond der voorstellingen, die men zich van 't tot stand komen der oppervlaktespanningen maakt, ook alleszins te verwachten. Het staat onmiddellijk daarmede in verband, dat eene *verkleining* der molekulaire oppervlaktelaag met eene warmte-*afgifte,* eene *vergrooting* daarvan met eene warmte-*opname* gepaard zal moeten gaan, indien de temperatuur der laag konstant zal blijven. Overigens is die gradueele verkleining van χ met stijgende temperatuur ten volle in overeenstemming met de allengs plaatsvindende vereffening der verschillen tusschen de vloeistoffase en haren koëxisteerenden damp bij voortdurende stijging der temperatuur; bij de kritische temperatuur [1]) zal χ toch gelijk nul moeten worden.

Van meer belang voor ons doel zijn echter de volgende feiten:

I. Het blijkt, dat in 't algemeen *eene lineaire* afhankelijkheid tusschen χ en t (of μ en t) *niet* kan verondersteld worden te bestaan. De waarnemingen doen alle de drie denkbare hoofdtypen van de χ-t-kromme mogelijk schijnen: type 1, met den naar de temperatuur-as (naar beneden) *hollen* vorm; type 3 met den naar die as toe bollen vorm; en het *rechtlijnige* type N°. 2. Daarnevens komen enkele later te bespreken, vrij schaarsche voorbeelden van kombinatie's

[1]) De kritische temperaturen der hier onderzochte organische vloeistoffen zijn, in deze en de voorgaande mededeelingen, voor zooverre ze bekend zijn, in de figuren tusschen ( ) achter den naam der stof, aangegeven.



dezer drie hoofdtypen voor. Kenmerkend voor N°. 1 is, dat $\frac{d\chi}{dt}$ daarbij met stijgende temperatuur steeds *grooter*, bij N°. 3 steeds *kleiner* wordt; daarentegen blijft dit quotient alleen in 't geval N°. 2 konstant. Het is nu van belang, om op te merken, *dat in tegenstelling van wat men tot dusverre daaromtrent vermoed heeft, het optreden van type N°. 2 eenerzijds, van N°. 1 of 3 anderzijds, in geen duidelijken samenhang schijnt te staan met de waarde van 't quotient* $\frac{d\mu}{dt}$; *en ook niet met de absolute waarde van* χ *of van* μ.

II. Het blijkt, dat, in overeenstemming met de ervaringen van vroegere onderzoekers, de onderzochte vloeistoffen zich inderdaad, al is 't op eenigszins gekunstelde wijze, in *twee* hoofdgroepen laten verdeelen, al naargelang van de waarde van $\frac{d\mu}{dt}$.

Tot de eene groep *A* behooren die vloeistoffen, bij welke de waarde van $\frac{d\mu}{dt}$ inderdaad zéér nabij Eötvös' „konstante" 2,27 Erg per graad C. blijkt te liggen. Weliswaar dient daarbij opgemerkt te worden, dat hier alleen sprake kan zijn van eene *gemiddelde waarde van* $\frac{d\mu}{dt}$ *over een niet te wijd temperatuurtrajekt,* daar toch, zooals sub I gezegd werd, deze vloeistoffen volstrekt niet altijd eene χ-t-afhankelijkheid van het type 2 vertoonen, en zulk eene lineaire afhankelijkheid dan ook alleen voor binnen enge temperatuurgrenzen liggende deelen der kromme kan worden aangenomen.

Tot deze groep *A* zijn te rekenen: vooreerst enkele esters, zooals b.v. *Isoboterzure Aethylester* (2,15); *Isoboterzure Isobutylester* (2,18); *Oxaalzure Diaethylester* (2,26); *Malonzure Diaethylester* (2,52); *Wijnsteenzure Diaethylester* (2,35); *Acetylazijnzure Aethylester* (2,19); voorts: *Chloroform* (2,06); *Dimethylaniline* (2,23); *Phenetol* (2,14); *Anethol* (2,25); *Benzoëzure Methylester* (2,21); *Benzoëzure Aethylester* (2,29); *Salicylzure Methylester* (2,30); *Salicylzure Aethylester* (2,23); *Kaneelzure Methylester* (2,43); *α-Picoline* (2,02); enz.

Bij de meeste dezer en soortgelijke stoffen is echter een sterk

aangroeien van $\frac{d\mu}{dt}$ bij *lagere* temperaturen te konstateeren (type 3), en voor vele is tot eene waarde in de buurt van 2,27 slechts te besluiten voor een zeer eng temperatuurgebied tusschen bijv. 25° en 80° C.

Tot groep *B* behooren vloeistoffen, wier quotienten $\frac{d\mu}{dt}$ *aanzienlijk kleinere* waarden dan 2,2 Erg per graad C. vertoonen. Tot hen behooren o.a.: *Water* (1,04); *Aethylalkohol* (0,94); *Propylalkohol* (1,10); *Isobutylalkohol* (1,10); *Aceton* (1,6); *Azijnzuur* (1,3); *Pyridine* (1,6); enz.

Echter wordt bij enkele dezer vloeistoffen de waarde van $\frac{d\mu}{dt}$ bij lagere temperaturen veel grooter, terwijl anderzijds bij vele vloeistoffen van groep *A*, die bijv. tusschen 25° en 70° of 80° eene vrij normale waarde voor $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ vertoonen, deze bij hoogere temperaturen abnormaal laag wordt. Voorts, voor zooverre de nog weinig talrijke dichtheidsbepalingen dit besluit wettigen, behooren tot deze rubriek *B* ook de gesmolten metaalzouten der alkali-metalen, zooals: *Natriumchloride* (0,6), *kaliumchloride* (0,64); enz. Trouwens de tot dusverre door ons gevonden afhankelijkheid van χ en t, zooals bij: *Natriumsulfaat, Natriummolybdaat, Natriumwolframaat, Natriummetafosfaat, Lithiumsulfaat, Kaliumbromide, Kaliumjodide, Kaliummetafosfaat, Lithiummetasilikaat, Lithiummetaboraat*, enz. enz., maakt het wel waarschijnlijk, dat ook bij deze zouten, de waarden van $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ *zéér klein* zullen blijken te zijn.

§ 2. De gangbare meening is nu, dat de vloeistoffen der groep *B* daarin van die der groep *A* verschillen, dat zij *geassocieerd*, die van groep *A* echter *normaal* zijn. Voor zooverre het vloeistoffen betreft, bij welke de χ-t-funktie een bijna lineair verloop heeft (type 2), berekent men den „associatie-faktor" x dan uit $x = \left\{\frac{2,2}{\left(\frac{\partial\mu}{\partial t}\right)}\right\}^{\frac{2}{3}}$; terwijl in die gevallen, waarin men eene lineaire afhankelijkheid *niet* kan aannemen, verschillende andere betrekkingen voorgeslagen zijn [1]). Het

---

[1]) Volgens VAN DER WAALS (Z. f. phys. 13. 716. (1894)) bijv., zou eene betrekking van den vorm: $\frac{\partial\chi}{\partial t} = A\left(1 - \frac{T}{T_{kr}}\right)^{B}$, — waarin B bij de kritische tem-

kan echter na het zoo straks gezegde geenszins als zoo heel zeker gelden, of deze wijze van bepaling van den associatie-graad inderdaad als eene stap in de goede richting te beschouwen is. Immers onder de stoffen der groep A zijn de meeste juist diegene, wier μ-t-krommen tot de types 1 of 3 behooren; het type 3 is dan in zooverre nog meer in overeenstemming met de theorie, als hier tenminste de mogelijkheid bestaat, dat de kromme bij de kritische temperatuur inderdaad asymptotisch tot de t-as nadert. Als het nu echter juist ware, dat een kleiner worden van de waarde $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ op een grooter wordenden graad van associatie wees, dan is het moeilijk in te zien, waarom nu juist vele vloeistoffen μ-t-krommen van het type 3 vertoonen: immers uit het geleidelijk kleiner worden van $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ met stijgende temperatuur in deze gevallen, zou men moeten besluiten, dat de associatie der vloeistof met stijgende temperatuur bij het meerendeel der onderzochte stoffen toeneemt. Daar nu verreweg de meeste dissociatie's met warmte-opname gepaard gaan, is deze veronderstelling toch zeker al heel moeilijk met de wetten van het bewegelijk evenwicht te rijmen. Bij de bij hoogere temperaturen sterker gedissocieerde vloeistoffen ware in tegendeel juist het verloop van type 1 te verwachten: het *water* is bijv. zulk eene vloeistof, die eene gradueele dissociatie van komplexere molekulen in enkelvoudigere bij stijgende temperatuur vertoont, en de μ-t-kromme heeft hier [1]) ook inderdaad het type 1.

Evenzoo vonden wij bij enkele organische vloeistoffen (*Oxaalzure Diaethylester*; *Propylacetylazijnzure Aethylester*; *Cyaanazijnzure Propylester*; *Cyaanazijnzure Isobutylester*; *ortho-Toluïdine*; *Resorcine*; *Monomethylaether*; *Hydrochinon Dimethylaether*; *α-Campholeenzuur*; enz.), waarvan kon bewezen worden, dat zij bij hoogere temperatuur eene langzame ontleding of dissociatie ondergaan, eveneens zulk een snel toenemen van $\frac{\partial\mu}{\partial t}$, zoodra men de temperatuur van beginnende ontleding overschrijdt. Daartegenover staat een geval als dat van het

---

peratuur eigenlijk $^3/_2$ zou moeten zijn, in praxi echter ca. 1,23 blijkt te bedragen, — in vele gevallen goed de temperatuurafhankelijkheid van χ kunnen weergeven. Enz.

1) Uit Eötvös' waarnemingen is reeds duidelijk te zien, dat $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ bij het *water* met de temperatuur *toeneemt*: tusschen 3° C. en 40° C. vindt hij: 1,59; tusschen 40° C. en 100° C.: 1,80; tusschen 100° C. en 150° C.: 2,28; tusschen 150° en 210° C.: 2 27.

azijnzuur, bij welke stof eene gradueele depolymerisatie bij stijgende temperatuur boven allen twijfel verheven is, en waarbij tòch de waarde van $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ binnen zeer wijde temperatuurgrenzen konstant blijft [1]). Een en ander doet het m. i. hoogst twijfelachtig schijnen, of de vergrooting of verkleining van $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ wel mag geacht wórden in *direkt* verband te staan met den associatie-graad der vloeistof.

§ 3. De veranderingen van $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ moeten wel in de eerste plaats samenhangen met de afhankelijkheid van de specifieke warmte c der vloeistof, in verband met de grootte van het begrenzingsvlak S der vloeistof. In 't algemeen toch is: $\frac{\partial c}{\partial S} = -T\frac{\partial^2\chi}{\partial T^2}$, en dus χ alleen dàn eene lineaire funktie van T, wanneer c *on*afhankelijk is van S. Uit onze metingen moet echter zonder twijfel het besluit getrokken worden, dat in 't algemeen $\frac{\partial^2\chi}{\partial T^2}$ *niet* gelijk is aan nul, en dus ook c eene funktie van S is. Dit feit bewijst tevens, dat de specifieke warmte der oppervlakte-laag eene *andere* moet zijn, dan van de rest der vloeistof, en dat dus de oppervlakte-energie niet geheel van potentieele, maar ten deele ook van kinetische natuur moet geacht worden. *Hoe* die nu echter met den toestand van voortschrijdende polymerisatie of depòlymerisatie der vloeistof zal veranderen, kan van te voren moeilijk gezegd worden; en hetzelfde geldt m.m. ook van de afhankelijkheid van μ met de temperatuur.

Tevens is 't niet overbodig, om hier nog eens te wijzen op de omstandigheid, dat men uit de zeer kleine waarden van $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ bij de gesmòlten zouten, en ondanks het feit, dat de μ-t-krommen in deze gevallen veel beter tot het type **2** schijnen te naderen, — toch *niet* tot een hoogen associatie-graad dezer zouten mag besluiten. [2]) Want de geheele redeneering van Eötvös gaat hier, waar men à priori toch niet kan aannemen, dat de wet der korrespondeerende toestanden toepasselijk is, niet zoo maar zonder meer op. Het is juist de *vraag* òf men op grond van nog bijeen te brengen experimenteel materiaal,

[1]) Ook dit feit kan men reeds uit Eötvös' bepalingen afleiden: tusschen 21° en 107° C. is de temperatuurkoëfficient van μ: 1,32; tusschen 107° en 160° C. eveneens: 1,32; tusschen 160° en 230° C.: 1,38.

[2]) Vergel. daartegenover de betr. opvattingen van Walden, Bull. Acad. St. Petersbourg, loco cit.

wellicht eenmaal zal mogen besluiten tot een dergelijken samenhang tusschen de temperatuurkoëfficienten der molekulaire oppervlakte-energie, en den associatiegraad van zulke elektrolyten. Eerst de, naar wij hopen, nog te ontdekken analogieën in het gedrag dier gesmolten zouten met dat der organische vloeistoffen, zouden zulk eene toepassing der bedoelde redeneering op deze gevallen kunnen rechtvaardigen; wij zijn er echter nog verre van af, daaromtrent reeds nù eene definitive uitspraak te willen doen!

§ 4. De betrekkelijk aanzienlijke afwijkingen in onze bevindingen omtrent de wijze van verandering van χ of μ, met de temperatuur, met die van andere waarnemers, welke hoofdzakelijk volgens de methode der kapillaire stijghoogten hunne gegevens verkregen, hebben ons er toe gebracht, om in extenso te onderzoeken, of er in de door ons gevolgde arbeidswijze nog wellicht momenten kunnen schuilen, die tot systematische fouten aanleiding kunnen geven.

Het is in de eerste plaats opvallend, dat afgezien van den bijzonderen vorm der bovengenoemde krommen, ook de *absolute* waarden van χ in onze metingen, en ook vroeger reeds in die van FEUSTEL, in het algemeen *hooger* uitvallen, dan die, welke bij dezelfde vloeistoffen door andere waarnemers en volgens andere arbeidsmethoden bepaald zijn.

Het is natuurlijk zeer wel mogelijk, dat b.v. de lagere waarden van RAMSAY en SHIELDS, welke met behulp der stijghoogte-bepalingen gevonden zijn, daardoor veroorzaakt worden, dat de bevochtiging van de glaswanden in hunne kapillaire buizen niet zóó volkomen is geweest, als de theorie vereischt. Dan speelt de randhoek φ dus nog eene zekere rol; en aangezien de stijghoogte c.p. recht evenredig is met den cosinus van 't supplement van den randhoek, zoo zou dáárin inderdaad een oorzaak kunnen gezocht worden, welke hunne uitkomsten *kleiner* doet schijnen, dan die, welke volgens onze arbeidswijze verkregen zijn.

Maar het is ons toch gelukt, om aan te toonen, dat anderzijds onze, volgens CANTOR's theorie berekende waarden voor χ, inderdaad iets hooger moeten zijn, dan aan de waarheid beantwoordt; en wel, omdat bij het experiment, gelijk een uitgebreid onderzoek leerde, niet geheel en al voldaan is aan de onderstellingen, waarop de afleiding der betrekking tusschen H, d_t en r bij CANTOR berust.

Kiezen wij als uitgangspunt de wat overzichtelijkere afleiding der vroeger vermelde betrekking, zooals die door FEUSTEL is gegeven. [1])

[1]) R. FEUSTEL, Ann. der Phys., loco cit.

Uit die afleiding, zooals zij bij dezen auteur te vinden is, blijkt, dat CANTOR's formule alleen dàn geldigheid bezit, als de hoek θ, welke de raaklijn, in eenig punt van den scherpen rand der kapillaire buis aan het omwentelings-oppervlak van 't blaasje getrokken, met het vloeistof-oppervlak maakt, zeer weinig van 90° verschilt, en dus $\theta = 90° - \varepsilon$ gesteld kan worden, waarin ε eene zeer kleine grootheid is.

Prof. LORENTZ is eenige jaren geleden zoo vriendelijk geweest, mij mede te deelen, dat men zich van deze beperkende onderstelling vrij kan maken, door in de door FEUSTEL afgeleide betrekkingen:

$$\frac{2\chi}{r} \cos\theta = r \,.\, d_t \,.\, \frac{1}{(1-\cos\theta)^2}$$

en

$$H = \frac{r \,.\, d_t \,.\, \sin\theta}{\cos\theta\,(1-\cos\theta)^2} + \frac{r \,.\, d_t}{3\sin\theta}\left(\cos\theta + \frac{2}{1-\cos\theta}\right),$$

waarin r de straal der kapillaire buis, d_t het specifiek gewicht der vloeistof bij de waarnemingstemperatuur is, en χ en H de bekende beteekenis hebben, de substitutie's: $q = \frac{2\chi}{r^2 \,.\, d_t}$ en $p = \frac{H}{r \,.\, d_t}$ uit te voeren; daardoor kan men nl. bovengenoemde betrekkingen gemakkelijk omzetten in:

$$q = \frac{1}{4\cos\theta\sin^4(\theta/_2)} \quad \text{en} \quad p = q\sin\theta + \frac{1}{3}\left\{\cot\theta + \frac{1}{\sin\theta\sin^2(\theta/_2)}\right\}.$$

Bij elkaar behoorende Waarden der grootheden θ, q en p

θ	q	p
0°	∞	∞
10	4399,4	793,94
20	292,60	100,080
30	61,717	30,86
40	23,850	15,33
45	16,458	15,21
50	12,192	12,06
55	9 588	9,995
60	8,000	8,660
65	7,098	7,862
70	6,753	7,546
70 31′43″	6,750	7,542
75	7,033	7,814
80	8,433	9,183
85	13,770	14,479
86	16,567	17,269
87	21,277	21,960
88	30,764	31,448
89	59,35	60.027
89°4	63,44	64,12
90	∞	∞

Men kan nu voor eene heele reeks van waarden van θ, p en q gaan berekenen, en deze waarden in eene grafische voorstelling als koördinaten uitzetten. Als men dan H meet, en r en d_l kent, kan men p berekenen, en uit de figuur direkt q (en dus ook χ) grafisch interpoleeren. Het voorgaande tabelletje geeft een overzicht van de waarden van p en q, voor eene reeks hoekwaarden θ, die tusschen 0° en 90° liggen.

Het blijkt, dat p en q tegelijkertijd een *minimum* bereiken voor $\theta = 70°31'43''$, en dat de betrekking van Cantor eigenlijk zonder merkbare fout alleen geldt voor waarden van ε, die ongeveer tusschen 0° en 0°55′ gelegen zijn. De kromme lijn wijkt echter in het algemeen slechts betrekkelijk weinig van de rechte lijn af, maar toch, zooals ons bleek, nog genoeg, om eene korrektie der volgens Cantor's formule berekende gegevens noodig te maken.

§ 5. Het is nu wel aan een voorbeeld gemakkelijk in te zien, dat vooreerst de berekening op de zooeven genoemde wijze, en die volgens Cantor's formule, *nimmer eenige merkbare verandering in den vorm der μ-t-krommen, en dus evenmin in de waarden voor* $\frac{\partial\mu}{\partial t}$ *tengevolge kan hebben;* de afwijkingen van eene lineaire betrekking tusschen p en q zijn tusschen $\theta = 70°31'43''$ en $\theta = 90°$, zóó gering, dat eene merkbare deformatie der bedoelde krommen niet kan intreden. Wel echter is eene *parallelverschuiving* eener zoodanige kromme het gevolg, welke *de absolute waarden van χ en μ iets verkleinen zal.* Dat deze invloed in de door ons onderzochte gevallen geenszins onbeteekenend is, kan op de volgende wijze blijken. Als twee uiteenliggende gevallen onder de hier onderzochte vloeistoffen kiezen wij den *aethylaether*, aangezien H hier de kleinste door ons waargenomen waarden heeft; en anderzijds eene stof als den *resorcine-monomethylaether*, bij welke de gemeten waarden tot de vrij groote behooren. De berekening is aldus uitgevoerd dat H in mm. kwikzilver, wordt vermenigvuldigd met het soortelijk gewicht van kwik, en vervolgens door het produkt $r \cdot d_t$ wordt gedeeld, waarbij r wordt uitgedrukt in mM. Bij de aldus verkregene waarden van p, worden nu uit de tabel of de figuur, de overeenkomstige waarden van q gevonden, deze door 2 gedeeld, en vermenigvuldigd met 't produkt $r^2 \cdot d_t$. Aldus vindt men χ in mG. per mM., en door vermenigvuldiging met 9,806, in Erg per cM².

Diaethylaether.

t°	p	q	χ in Erg. cM.$^{-2}$	χ in Erg. cM.$^{-2}$ (CANTOR)	μ in Erg. cM.$^{-2}$	μ in Erg. cM.$^{-2}$ (CANTOR)
—75°	37,53	36,92	28,5	28,9	574,7	582,8
—20°,5	30,60	29,89	21,5	21,9	456,2	464,7
0°	28,28	27,58	19,2	19,6	415,8	424,5
11°	26,93	26,27	17,9	18,4	392,0	402,9
25°	25,61	25,00	16,7	17,1	371,2	380,0
29°,6	25,35	24,70	16,4	16,8	365,9	374,8

De geheele χ-t-lijn is derhalve parallel aan zichzelve over — 0,4 Erg. verplaatst.

Resorcine-Monomethylaether.

t°	p	q	χ in Erg. cM.$^{-2}$	χ in Erg. cM.$^{-2}$ (CANTOR)	μ in Erg. cM.$^{-2}$	μ in Erg. cM.$^{-2}$ (CANTOR)
— 20°	62,85	62,20	83,1	83,9	1850,1	1867,9
0°	39,89	39,30	51,6	52,4	1161,9	1179,9
46°	34,91	34,30	43,4	44,2	1001,6	1020,1
107°	31,91	31,20	37,5	38,3	896,7	915,8
166°	28,48	27,80	31,5	32,3	782,0	801,8
206°	25,29	24,60	26,8	27,6	682,6	703,0

Hier is de χ-t-lijn in haar geheel over — 0,8 Erg. verplaatst.

Dit is de korrektie, waarvan reeds in de eerste mededeeling [1]) gewag is gemaakt, en die sedert dien in alle gevallen is aangebracht. Herhaald mag hier echter worden, dat ofschoon zij de absolute waarden van deze metingen inderdaad dichter tot de vroeger verkregene uitkomsten doet naderen, toch de wijze, waarop de χ-t-, resp. μ-t-krommen verloopen, daardoor in geen enkel opzicht merkbaar wordt veranderd.

§ 6. Eene andere vraag, die in dit verband aan de orde kan gesteld worden, is, in hoeverre het mogelijk is, om op de hier gevolgde wijze de grootte van χ te bepalen, zonder daarbij door de *viskositeit* der vloeistof gestoord te worden? Daar nl. de inwendige wrijving der vloeistoffen met dalende temperatuur sterk pleegt toe te nemen, en eene overgroote viskositeit, gelijk ons de ervaring leerde, zelfs bij uiterst langzame vorming der gasbelletjes, den maximaaldruk H door allerlei storingen te groot doet schijnen, zoo zoude wellicht déze invloed in aanmerking kunnen komen als oorzaak van eene

[1]) F. M. JAEGER, deze Verslagen, p. 330 (1914).

vervorming der χ-t-krommen in dien zin, dat deze bij de lagere temperaturen een steiler verloop vertoonen zouden dan bij de hoogere. Daarmede zou dan eene verklaringswijze voor het optreden der krommen van het type 3 gegeven zijn; echter dient al dadelijk te worden opgemerkt, dat eene dergelijke oorzaak voor 't optreden der lijnen van het type 1 toch hoogstwaarschijnlijk in geen geval in aanmerking zou kunnen komen, aangezien alle viskositeitskrommen eveneens den vorm van het type 3 bezitten.

Er is nu echter alle reden, om ook voor de lijnen van 't type 3 aan den genoemden invloed *in 't algemeen niet* te groote waarde toe te kennen. Vooreerst valt op te merken, dat de kromming der χ-t-lijnen in geen enkel opzicht gelijkmatigen tred houdt met de verandering der viskositeit met de temperatuur. Het duidelijkst blijkt dit bij die stoffen, bij welke die kromming zóó gering is, dat de lijn praktisch als *recht* kan worden beschouwd: bij het *aethylbenzoaat,* welks viskositeit bij 10° ca. 6,5 maal die van aceton is, en in een temperatuurtrajekt van 50° daalt tot ca. 2 à 3 maal die waarde, is de χ-t-lijn *recht*; bij 't *isobutylbromide,* welks kromme tusschen 0° en 85° als *recht* kan beschouwd worden, daalt de viskositeit op minder dan de helft (van 0,008 C.G.S. tot 0,003 C.G.S.); enz. Ook met de absolute grootte der viskositeit hangt de kromming niet samen: bij 't *azijnzuur,* welks viskositeit ca. driemaal, bij 't *salicylaldehyd,* welks viskositeit viermaal, bij 't *pyridine,* waarvan de inwendige wrijving ca. tweemaal, bij het *phenetol,* welks viskositeit ca. driemaal zoo groot is dan van den *aethylalkohol,* is de kromming der χ-t-lijn *minder* dan hier, daar de betr. lijnen zoo goed als recht zijn; en bij 't *aniline* en 't *nitrobenzol,* wier viskositeit ca. 8 à 10 maal zoo groot is dan bijv. bij 't *aethylformiaat,* zijn de χ-t-lijnen zelfs zwak bol. In vele gevallen krommen zich de χ-t-lijnen sneller en sterker bij de hoogere temperaturen, waar toch juist de viskositeit geringer wordt; en is het stuk tusschen b.v. —79° en 0° vaak zoo goed als recht. Bij den *aethylalkohol* is de viskositeit ca. 3 maal die van het *aethylacetaat* of *-formiaat*; toch zijn bij alle drie deze stoffen de χ-t-lijnen in gelijke mate gekromd.

Weliswaar hebben wij in den loop dezer onderzoekingen vele gevallen leeren kennen, waarin duidelijk de onmogelijkheid werd gekonstateerd, om de oppervlakte-spanning *on*afhankelijk van de viskositeit te bepalen.

Echter geschiedt dit alleen dáár, waar de viskositeit zulke enorme bedragen bereikt, dat de vloeistof *glas-*, of *gelei-achtig* is geworden, en zich bij 't omkeeren der vaten niet of nauwelijks meer beweegt.

Zulke gevallen ontmoetten wij bij: den *cyaanazijnzuren methyl-*

ester, bij den *methylacetylazijnzuren methylester*, bij *broommalonzuren diaethylester*, bij den *benzylaethylmalonzuren diaethylester*, den onderkoelden *wijnsteenzuren dimethyl-*, resp. *diaethylester* en het *α-campholeenzuur*, en vooral bij het *salol* en bij de *resorcine-monomethyl-, en dimethylaethers.* Zelfs in deze ongunstige gevallen gelukte het soms eene enkele maal, om goede bepalingen te doen; meestal echter is dit onmogelijk, wat dààruit blijkt, dat ook bij eene snelheid van blazen-vorming van 50 tot over 200 sekunden, het onmogelijk is, om een maximaaldruk te vinden, die *on*afhankelijk van de snelheid van toestrooming der stikstof is. Het gedrag van zulke uiterst viskeuze vloeistoffen tegenover de daarin gevormde gasbelletjes, is zéér wisselend en vaak allerzonderlingst: hier wordt gebrekkige afsnoering der gasbelletjes van de kapillaire buis, dáár eene periodieke drukvermeerdering en -vermindering zonder springen der gasbellen, elders 't plotseling uiteenspatten van ééne groote gasbel in vele kleinere waargenomen, doch nergens een maximaaldruk, die inderdaad *on*afhankelijk is van de snelheid van gasbellen-vorming, en dus aan een waren evenwichtstoestand kan beantwoorden. En dit laatste is toch juist zoo kenmerkend voor al onze andere metingen: *binnen zéér wijde grenzen kan men bij de gewone vloeistoffen de toestroomingssnelheid der stikstof wijzigen, zonder dat eene merkbare verandering van den waargenomen druk H te bespeuren is.* Anderzijds hebben wij eene geheele reeks van zeer dunvloeibare stoffen onderzocht, zooals bijv. bij tot —80° C. afgekoelden *aethylalkohol, diaethylaether, aethylformiaat, chloorkoolzuren aethylester, aceton, methylpropylketon, chloroform*, enz., welke ondanks de lage temperatuur tòch goede waarden voor H leverden: het feit, dat de temperatuur zoo laag is, kan dus alleen al evenmin van doorslaand gewicht zijn voor de abnormaal hooge waarden van χ of μ. Het dient echter in dit verband overigens te worden herinnerd, dat Eötvös' betrekking van niet strenge geldigheid meer kan geacht worden voor temperaturen, die lager gelegen zijn dan ongeveer de helft der absolute kritische temperatuur der betr. vloeistoffen. In dit verband valt ook nog op te merken, dat eene bijzonder groote vluchtigheid der vloeistof bij de waarnemingstemperatuur, vaak eene oorzaak van storing bij de meting van H kan zijn, waarbij nl. dan H steeds *te groot* schijnt. Echter kan men door herhaling der proef en zeer voorzichtig werken, toch ten slotte wel de juiste waarde voor H uit de waarnemingen afleiden; zoodat ook deze bron van onnauwkeurigheid niet van essentieel belang blijkt te zijn.

Het is, — alles te samen gevat, — naar onze meening dan ook zeer onwaarschijnlijk, dat de viskositeitsveranderingen der onderzochte

vloeistoffen de hoofdoorzaak der waargenomen krommingen van de χ-t, of μ-t-lijnen zouden zijn. Bij *abnormaal groote* viskositeit echter is de bepaling van χ langs dezen weg ongetwijfeld niet meer op exakte wijze mogelijk; maar bij de vloeistoffen, wier viskositeit die van b.v. glycerine nabij komt en zelfs ietwat overtreft, is dit toch al reeds zéér wel mogelijk, indien men de vorming der gasbellen slechts *uiterst langzaam* doet geschieden: zoo werden bij *malonzuren diaethylester* (—20°), en bij de *cyaanazijnzure butyl-*, en *isobutyl-esters* (—22°) tòch op die wijze nog betrouwbare waarden gevonden.

De niet-lineaire afhankelijkheid van χ van de temperatuur, schijnt dus in de natuur van de oppervlakte-energie zelve te liggen, en zich steeds te openbaren, zoodra de onderzochte temperatuurtrajekten maar uitgestrekt genoeg zijn. Het moge hier opgemerkt worden, dat wij ook bij gesmolten metaalzouten, zelfs bij zéér hooge temperaturen, en bij zéér kleine viskositeiten der smeltmassa's, alle drie de typen der χ-t-krommen hebben waargenomen: bij *kaliumjodide* bijv. type 3, bij *kaliummetafosfaat* type 1, bij vele andere het rechtlijnige type 2, -- zonder dat 't mogelijk was, daarvoor eene onmiddellijke oorzaak aan te geven. Tenslotte is het niet overbodig, om op te merken, dat ook sommige χ-t-lijnen van andere onderzoekers, (zie o.a. Guye en medewerkers) ondanks het feit, dat zich de bepalingen over een veel kleiner temperatuurgebied uitstrekken, bij nadere beschouwing toch duidelijk van een lineair verloop blijken te onderscheiden; voor het *water* (type 1) is dit trouwens reeds vroeger medegedeeld.

§ 7. Tenslotte is 't hier de plaats, om den samenhang der waarden voor μ en de *chemische konstitutie* iets nader in het oog te vatten, voor zooverre daaromtrent, op grond van het nog weinig uitgebreide materiaal, iets te besluiten valt. In de toekomst zal trouwens het onderzoek in deze richting aan het laboratorium alhier nog verder op systematische wijze worden voortgezet, aangezien zich hier nog tal van vraagstukken hebben opgedrongen, en 't eerst door een grooter feitenmateriaal blijken kan, in hoeverre de medegedeelde gevolgtrekkingen op algemeenheid aanspraak mogen maken.

Het thans onderzochte materiaal is hoofdzakelijk geschikt, om de waarden van μ in verband met de *homologie* van analoge verbindingen of met *substitutie*-verwantschap van zulke organische derivaten, van kwalitatieve zijde nader te bezien. Het best geschiedt zulks met behulp der μ-t-figuren, welke in de achtereenvolgende verhandelingen gepubliceerd zijn.

A. Homologie.

Van *homologe reeksen* zijn de volgende te noemen:

1. *Aethylalkohol.* / *n-Propylalkohol.* / *Isobutylalkohol.*

2. *Mierenzure Aethylester.* / *Azijnzure Aethylester.*

3. *Azijnzure Aethylester.* / *Azijnzure Amylester.*

4. *Isoboterzure Methylester.* / *Isoboterzure Aethylester.* / *Isoboterzure Isobutylester.*

5. *Aceton.* / *Methylpropylketon.*

6. *Acetylazijnzure Aethylester.* / *Propylacetylazijnzure Aethylester.*

7. *Cyaanazijnzure Methylester.* / *Cyaanazijnzure Aethylester.* / *Cyaanazijnzure Propylester.* / *Cyaanazijnzure Butylester.* / *Cyaanazijnzure Amylester.* / *Cyaanazijnzure Isobutylester.*

8. *Oxaalzure Diaethylester.* / *Malonzure Diaethylester.*

9. *Wijnsteenzure Dimethylester.* / *Wijnsteenzure Diaethylester.*

10. *Trichloormethaan.* / *Tetrachloormethaan.*

11. *Benzol.* / *Toluol.* / *p-Xylol.* / *Mesityleen.* / *Pseudocumol.*

12. *Nitrobenzol.* / *o-Nitrotoluol.*

13. *Aniline.* / *o-Toluïdine*

14. *Anisol.* / *Phenetol.*

15. *Resorcine-Monomethylaether.* / *Resorcine-Dimethylaether.*

16. *Benzoëzure Methylester.* / *Benzoëzure Aethylester.* / *Benzoëzure Benzylester.*

17. *Salicylzure Methylester.* / *Salicylzure Aethylester.* / *Salicylzure Phenylester.*

18. *Pyridine.* / *α-Picoline*

Uit eene vergelijking der resultaten in den genoemden zin, laat zich nu als een blijkbaar algemeen verschijnsel het feit op den voorgrond stellen, dat *de waarde van de molekulaire oppervlakte-energie bij dezelfde temperatuur in homologe reeksen in 't algemeen stijgt, naarmate men tot termen met grootere koolwaterstofradikalen opklimt.* Ofschoon kwantitatieve betrekkingen niet zoo duidelijk daarnevens voor den dag treden, blijkt toch wel, wat ook alleszins begrijpelijk is, dat de invloed van eenzelfde increment in de reeks gradueel zwakker wordt, naarmate het molekuulgewicht stijgt. Deze regels gaan in verreweg de meeste gevallen op, zooals uit de volgende voorbeelden kan blijken: De waarde van μ is bij dezelfde temperaturen bij den *isobutyl-alkohol* grooter dan bij *norm. propylalkohol*, en hier weer grooter dan bij *aethylalkohol*; evenzoo bij *azijnzuren aethylester* grooter dan bij den *mierenzuren aethylester*, bij den *azijnzuren amylester* grooter dan bij den overeenkomstigen *aethylester*; bij

isobutyl-isobutyraat grooter dan bij het *aethyl-*, en hierbij weer grooter dan bij het *methylisobutyraat*; bij den *propylacetylazijnzuren ester* grooter dan bij den *acetylazijnzuren ester*. Bij de zes *cyaanazijnzure esters* is de waarde van μ 't grootst bij den *amyl*-ester, en neemt, bij ongeveer gelijke temperatuurkoëfficienten, regelmatig af van hier tot den *methyl*-ester; de *isobutyl*-ester heeft, bij een anderen temperatuurkoëfficient, ook waarden voor μ, die slechts gedeeltelijk boven die van den *propyl*-ester gelegen zijn. Hierin vindt men eene uiting van 't verschil der normale en vertakte koolstofketen.

Evenzoo is de molekulaire oppervlakte-energie bij *diaethyltartraat* grooter dan bij *dimethyltartraat*. Bij de aromatische koolwaterstoffen liggen de krommen voor *pseudocumol* en *mesityleen* het hoogst; dan komen achtereenvolgens: *p-xyol*, *toluol*, en *benzol*; voor *o-toluidine* is μ grooter dan voor 't *aniline*, voor *o-nitrotoluol* grooter dan voor *nitro-benzol*; evenzoo voor *phenetol* grooter dan voor *anisol*, voor *dimethylaniline* grooter dan voor *aniline*, en voor *α-picoline* grooter dan voor *pyridine*. De eenige tot dusverre door ons gekonstateerde uitzondering op dezen regel, vormt het *monomethylresorcine*, hetwelk eene grootere molekulaire oppervlakte-energie heeft dan de overeenkomstige *di*methyl-verbinding.

De intrede van aromatische koolwaterstofresten heeft een invloed in denzelfden zin, doch zéér veel sterker: bij de *benzoëzure esters* is μ voor den *aethyl*ester wel grooter dan voor den *methyl*ester, maar bij den *benzyl*-ester is zij veel en veel grooter; evenzoo bij de *salicylzure aethyl-* en *methyl*esters en het *salol*, en bij het *methylpropylketon* eenerzijds en het *acetophenon* anderzijds.

B. Substitutie-verband.

De gevolgtrekkingen, welke hieromtrent op grond van ons materiaal kunnen gemaakt worden, laten zich in hoofdzaak in de volgende regels samenvatten:

1. *De vervanging van H door halogeen, heeft eene sterke vergrooting der molekulaire oppervlakte-energie bij dezelfde temperaturen ten gevolge; daarbij stijgt de invloed blijkbaar met klimmend atoomgewicht van het halogeen.*

Zoo is μ voor *chloortoluol* grooter dan voor *fluoortoluol*[1]), en hier veel grooter dan voor 't *toluol* zelf; voor *broombenzol* is ze grooter dan voor *chloorbenzol*, en aanzienlijk grooter dan voor het *benzol*; voor 't *m-dichloorbenzol* is ze grooter dan voor 't *fluoorbroombenzol*,

[1]) Van de relatief geringere verschillen, door de struktuur-isomerie dezer stoffen veroorzaakt, is hierbij voorloopig afgezien; in 't algemeen is de para-substitutie van méer invloed dan de andere; de meta-substitutie heeft meestal den geringsten invloed.

zoodat de specifieke werking van 't fluoor geringer schijnt te zijn dan het verschil in werking tusschen broom en chloor. Evenzoo is de waarde van μ voor den *broommalonzuren diaethylester* aanzienlijk grooter dan voor den *malonzuren aethylester*, voor *tetrachloorkoolstof* grooter dan voor *chloroform.*

2. *De intrede van N-atomen in plaats van C-atomen, of die van negatieve N-houdende radikalen in plaats van een H-atoom, heeft eene aanzienlijke vergrooting der vrije molekulaire oppervlakte-energie bij dezelfde temperaturen ten gevolge.*

Zoo is μ veel grooter voor *o-nitro-anisol* dan voor *anisol*; voor *o-nitrotoluol* aanmerkelijk grooter dan voor *toluol*; voor *nitrobenzol* veel grooter dan voor *benzol*; voor *aniline* of *o-toluïdine*, aanzienlijk grooter dan voor *benzol*, resp. *toluol*. Evenzoo voor *pyridine* veel hooger dan voor *benzol*; enz.

3. *De intrede van aromatische koolwaterstofresten in plaats van H-atomen, vergroot de waarde van de molekulaire oppervlakte-energie aanzienlijk.*

Zoo zijn de waarden van μ voor *salol* veel grooter dan voor de andere *salicylzure esters*; van *benzylbenzoaat* veel grooter dan van de andere twee *benzoaten*; van *acetophenon* aanzienlijk grooter dan van *aceton* of *propylmethylketon*; van *benzylaethylmalonzuren diaethylester* veel en veel grooter dan van den *malonzuren ester* zelf; enz.

De verdere onderzoekingen in deze richting zullen, gelijk gezegd werd, ons nader moeten uitwijzen, in hoeverre deze regels van algemeene toepassing kunnen geacht worden.

Groningen, Juni 1914.

Anorganisch-Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Mineralogie. — De Heer H. Haga biedt mede namens den Heer F. M. Jaeger eene mededeeling aan: „*Over de ware Symmetrie van den Cordiëriet en den Apophylliet*".

§ **1.** Als voortzetting van onze onderzoekingen [1]) over de symmetrie van kristallen, welke als mimetisch of pseudosymmetrisch kunnen aangemerkt worden, zijn in het volgende de resultaten onzer proefnemingen vermeld, welke betrekking hebben op den *cordiëriet* (*ioliet*; *dichroïet*) en op den *apophylliet* (*albien*; *ichthyophtalm*). Van beide silikaten stonden ons exemplaren van *verschillende vindplaatsen* ter beschikking, — een feit, dat bij de studie der Röntgenogrammen, gelijk verderop duidelijk zal worden, van niet te onderschatten beteekenis

[1]) H. Haga en F. M. Jaeger, deze Verslagen 22. 725. Januari 1914.

mag heeten. Achtereenvolgens zullen in het onderstaande onze waarnemingen bij: a) *Cordiëriet*; b) *Apophylliet*, worden beschreven.

§ **2***a*. *Onderzoekingen over de Symmetrie van Cordiëriet.*

De *cordiëriet*, een silikaat met de empirische samenstelling: $H_2(Mg.Fe)_4Al_8Si_{10}O_{37}$, behoort tot die mineralen, welke evenals de arragoniet, door bepaalde veellingsvormingen het uiterlijk van hexagonale kristallen nabootsen. In de literatuur wordt slechts opgegeven, dat hij „rhombisch” is ($a:b:c = 0.5871:1:0.5585$), doch tot wèlke der drie klassen van het rhombische stelsel hij behoort, is onbekend. Den pseudohexagonalen habitus verkrijgt hij op twee wijzen: *a*. door tweelingsvorming naar $\{110\}$, waarbij *drie* individuen op zóódanige wijze dooreengroeien, dat de vlakken van $\{010\}$ als de schijnbare prismavlakken der pseudohexagonale vergroeiing fungeeren (fig. 1*a*.); *b*. door tweelingsvorming naar $\{130\}$, waarbij drie individuen hetzij eene *kontakt*-drieling, òf eene *doorkruisings*-drieling vormen, waarbij de vlakken $\{110\}$ naar buiten toe gekeerd zijn (fig. 1*b*.). Bij kristallen van de sub *a* genoemde struktuur zal één plaatje, parallel $\{001\}$ gesneden, tusschen gekruiste nicols in zes velden verdeeld schijnen, van welke ieder optisch twee-assig is, terwijl de optische assenvlakken in drie nevens elkaar liggende sextanten onder 60° ten opzichte van elkaar gelegen zijn, en in elke twee overstaande velden gelijk gericht zijn. Bij die van het type *b* zullen er òf drie velden zijn, in welke de assenvlakken volgens de lange diagonaal der ruitvormige velden gelegen zijn (fig. $1b_1$); òf zes velden, in ieder van welke de assenvlakken loodrecht op eene middellijn van den zeshoek georiënteerd zijn (fig. $1b_2$); in dit laatste geval zijn dus de assenvlakken in twee diametraal tegenover elkaar gelegen velden, evenals in het geval sub *a*, parallel georiënteerd.

De beschouwde gevallen zijn in fig. 1 door enkele schematische figuurtjes verduidelijkt.

Fig. 1.

Veelal zijn de grenzen der velden niet scherp, doch doordringen de individuen elkaar gedeeltelijk. De splijtbaarheid geschiedt parallel

aan {010}, doch is weinig op den voorgrond tredend. Het optische assenvlak is parallel aan {100}; de *c*-as is 1e middellijn; de dispersie is zwak: $\rho < v$.

De cordiëriet is een der sterkst polychroïtische mineralen (*dichroïet*); ook de door ons gebezigde individuen, vertoonden het genoemde verschijnsel in zeer sterke mate.

§ 3. Voor onze proeven konden wij over cordiëriet van de volgende drie vindplaatsen beschikken: over een kleurloozen cordiëriet van *Madagascar*; over een lichtblauwen cordiëriet van *Bodenmais;* en over een violetten cordiëriet van den berg *Ibity* op *Madagascar.*

a. Uit een prachtigen, bijna kleurloozen, homogenen en *enkelvoudigen* cordiëriet, volgens opgave uit *Madagascar*, werden drie planparallele plaatjes, van c.a. 1 à 1.2 m.m. dikte, geslepen, waarvan de volgende optische eigenschappen bepaald werden (fig. 2); de pijltjes geven de richting der lichttrillingen aan, voor welke de kristallen de daarnaast aangegeven kleur vertoonen. Het assenvlak was parallel aan {100}; de *c*-as was de eerste middellijn (*a*). De dubbelbreking is ongeveer 0.008 en negatief.

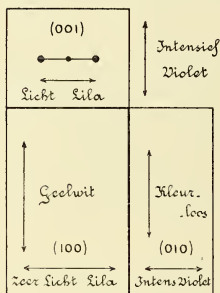


Fig. 2.

Van elk dezer plaatjes werd nu, na ze op de vroeger door ons beschrevene wijze [1]) georiënteerd te hebben, een RÖNTGENogram vervaardigd.

De afstand van de fotografische plaat tot het kristalplaatje bedroeg 44 mM., terwijl de doorstralingstijd tusschen $1^3/_4$ en $2^3/_4$ uren wisselde. In verband met de kwestie der oriënteering moet hier nog weer eens de aandacht gevestigd worden op het feit, dat ook zulke geringe afwijkingen van de theoretisch juiste oriënteering, dat zij langs optischen weg niet meer zijn aan te toonen, zich toch nog door geringe dissymmetrieën in het RÖNTGEN-beeld plegen te verraden. Zoo is b.v. het beeld, bij doorstraling van (001) in verschillende gevallen door ons verkregen, in meerdere of mindere mate *on*symmetrisch uitgevallen, terwijl toch door de optische onderzoeking in elk dier gevallen eene merkbare afwijking van het assenbeeld en van de juiste oriënteering der eerste bissectrix ook zelfs in het minst niet kon worden aangetoond. De grootst mogelijk bereikbare graad van nauwkeurigheid in de oriënteering der kristalplaatjes zal dus nimmer van de

[1]) H. HAGA en F. M. JAEGER, deze verslagen 22, p. 728. Januari 1914.

PLAAT I: Cordieriet.



Fig. 10*a*.



aan {010}, doch is weinig op den voorgrond tredend. Het optische assenvlak is parallel aan {100}; de *c*-as is 1e middellijn; de dispersie is zwak: $\varrho < v$.

De cordiëriet is een der sterkst polychroïtische mineralen (*dichroïet*); ook de door ons gebezigde individuen, vertoonden het genoemde verschijnsel in zeer sterke mate.

§ 3. Voor onze proeven konden wij over cordiëriet van de volgende drie vindplaatsen beschikken: over een kleurloozen cordiëriet van *Madagascar*; over een lichtblauwen cordiëriet van *Bodenmais;* en over een violetten cordiëriet van den berg *Ibity* op *Madagascar.*

a. Uit een prachtigen, bijna kleurloozen, homogenen en *enkelvoudigen* cordiëriet, volgens opgave uit *Madagascar,* werden drie planparallele plaatjes, van c.a. 1 à 1.2 m.m. dikte, geslepen, waarvan de volgende optische eigenschappen bepaald werden (fig. 2); de pijltjes geven de richting der lichttrillingen aan, voor welke de kristallen de daarnaast aangegeven kleur vertoonen. Het assenvlak was parallel aan {100}; de *c*-as was de eerste middellijn (*a*). De dubbelbreking is ongeveer 0.008 en negatief.

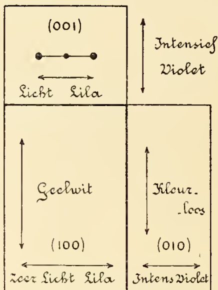


Fig. 2.

Van elk dezer plaatjes werd nu, na ze op de vroeger door ons beschrevene wijze [1]) georiënteerd te hebben, een RÖNTGENogram vervaardigd.

De afstand van de fotografische plaat tot het kristalplaatje bedroeg 44 mM., terwijl de doorstralingstijd tusschen $1^3/_4$ en $2^3/_4$ uren wisselde. In verband met de kwestie der oriënteering moet hier nog weer eens de aandacht gevestigd worden op het feit, dat ook zulke geringe afwijkingen van de theoretisch juiste oriënteering, dat zij langs optischen weg niet meer zijn aan te toonen, zich toch nog door geringe dissymmetrieën in het RÖNTGEN-beeld plegen te verraden. Zoo is b.v. het beeld, bij doorstraling van (001) in verschillende gevallen door ons verkregen, in meerdere of mindere mate *on*symmetrisch uitgevallen, terwijl toch door de optische onderzoeking in elk dier gevallen eene merkbare afwijking van het assenbeeld en van de juiste oriënteering der eerste bissectrix ook zelfs in het minst niet kon worden aangetoond. De grootst mogelijk bereikbare graad van nauwkeurigheid in de oriënteering der kristalplaatjes zal dus nimmer van de

[1]) H. HAGA en F. M. JAEGER, deze verslagen 22, p. 728. Januari 1914.



Fig. 3.

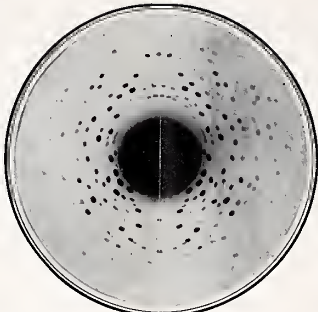


Fig. 4.



Fig. 9.



Fig. 10*a*.

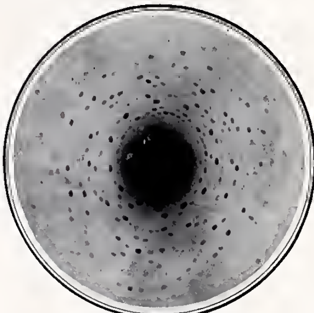


Fig. 5.

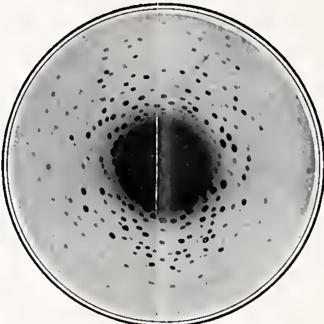


Fig. 6.

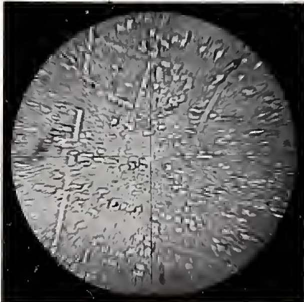


Fig. 10*b*.

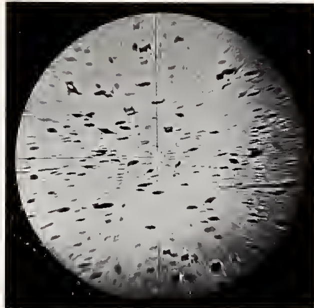


Fig. 10*c*

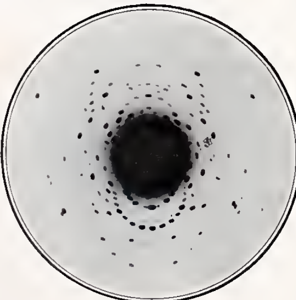


Fig. 7.



Fig. 8.

Fig. 3. *Cordieriet* van *Madagascar*, ⊥ (100).
Fig. 4. *Cordieriet* van *Madagascar*, ⊥ (010); 't optisch assenvlak staat vertikaal.
Fig. 5. *Cordieriet* van *Madagascar*, ⊥ (001), 't optisch assenvlak staat horizontaal.
Fig. 6. *Cordieriet* van *Bodenmais*, ⊥ (100). Fig. 7. *Cordieriet* van *Bodenmais*, ⊥ (010).
Fig. 8. *Cordieriet* van *Mt. Ibity*, ⊥ (100). Fig. 9. *Cordieriet* van *Mt.Ibity*, ⊥ (010).
Fig. 10*a*, 10*b* en 10*c*. *Cordieriet* van *Madagascar*, etsfiguren (met verd. *HF*) op [100], 010] en [001].

PLAAT II: Apophylliet.

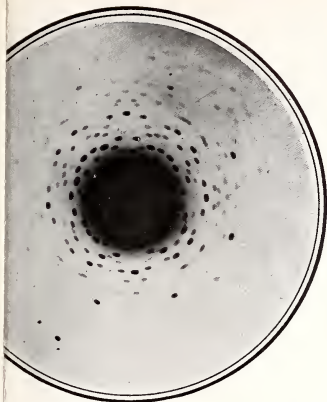


Fig. 15*a*.

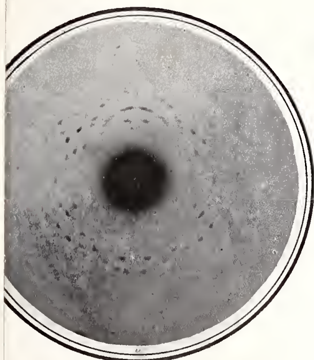


Fig. 15*b*.

⊥ (001).

één enkelen sector doorstraald.

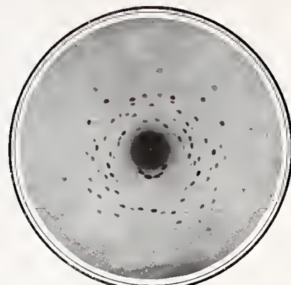
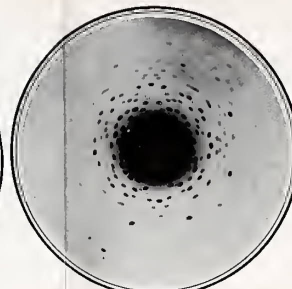
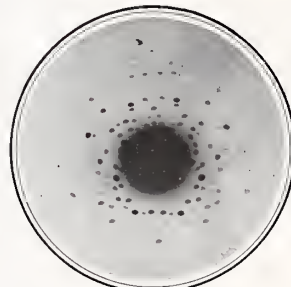
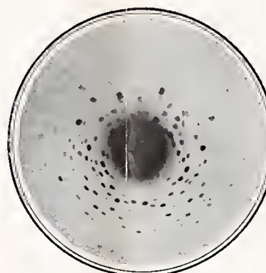

Fig. 13*a*.


Fig 13*b*.


Fig. 14.


Fig. 15*a*.


Fig. 12.


Fig. 11.

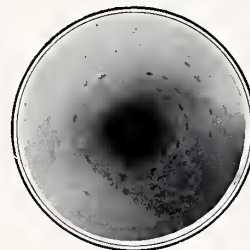

Fig. 16.


Fig. 15*b*.

Fig. 11. *Apophylliet* van *Paterson* (*U.S.A.*). ⊥ (001).
Fig. 12. *Apophylliet* van *Bergen Hill* (*N. J.*), ⊥ (001).
Fig. 13*a*. *Apophylliet* van *Paterson*, ⊥ (001)
Fig. 13*b*. Idem, na verhitten op 270°—300° C., ⊥ (001).

Fig. 14. *Apophylliet* van *Guanajoto* (*Mexico*), ⊥ (001).
Fig. 15*a*. *Apophylliet* van *IJsland*, ⊥ (001).
Fig. 15*b*. Idem, ⊥ (100).
Fig. 16. *Apophylliet* van *IJsland*, ⊥ (001), in één enkelen sector doorstraald.

noodzakelijke verplichting kunnen ontslaan, om over bepaalde onvolkomenheden in de te verwachten symmetrie der verkregen Röntgenbeelden, als van ondergeschikt belang bij de beoordeeling, heen te stappen. Dit moet in het oog gehouden worden bij alle de hier volgende discussies der verkregen resultaten; zonder deze beperking is het eenvoudig geheel onmogelijk, om uit de experimenteel gewonnen gegevens eenige behoorlijke conclusie te trekken. In dit verband dient tevens te worden opgemerkt, dat ook het gebruik van een versterkingsscherm (merk „Eresco") achter de fotografische plaat op tweeërlei wijze aanleiding blijkt te kunnen geven tot storingen bij de normale vorming van het Röntgenbeeld: 1e. omdat de centrale vlek door de diffuse licht-emissie van het scherm aanzienlijk verbreed wordt, en aldus de zeer dicht bij het centrum gelegene vlekken daardoor geheel of ten deele in de reproduktie onzichtbaar kunnen worden; 2e. omdat het feit, dat het onmogelijk is om het scherm op *volkomen* gelijkmatige wijze tegen de plaat aan te drukken, *geringe* verschillen in intensiteit der vlekken kan veroorzaken, welke tot schijnbare dissymmetriën in het verkregen beeld kunnen voeren. Ook deze beide storende invloeden dienen derhalve bij het zooeven gezegde omtrent de onvermijdelijke onvolkomenheid van de verkregen radiogrammen te worden in het oog gevat.

De Röntgenogrammen van Plaat I, N°. 3, 4 en 5, leeren nu het volgende:

Het valt bij eenigszins nauwkeuriger beschouwing terstond op, dat de beelden, die bij doorstraling van het kristal loodrecht op {100} en {010} verkregen zijn, slechts *bilaterale* symmetrie vertoonen: de molekulaire struktuur bezit dus, in deze richtingen beschouwd, enkel één *vertikaal symmetrie-vlak*, dat in het eene geval loodrecht op {100}, in het andere geval loodrecht op {010} staat; *daarentegen wordt door beide beelden de afwezigheid van twee-tallige symmetrie-assen met volkomen zekerheid bewezen.*

Het beeld echter, verkregen bij doorstraling van het kristal in eene richting, loodrecht op {001}, *moet ongetwijfeld als symmetrisch naar twee onderling loodrechte symmetrie-vlakken worden aangemerkt;* het bezit dan echter natuurlijk in de doorsnede van die twee spiegelvlakken, *tevens eene tweetallige symmetrie-as.* Wij hebben hier een Röntgenogram gepubliceerd, dat door eene zéér geringe fout in de normale oriënteering, ietwat onsymmetrisch is uitgevallen; echter valt, b.v, op grond van de intensiteitsverdeeling der vlekken enz., de symmetrische aanleg naar twee onderling loodrechte vlakken niet te betwijfelen. Van *hetzelfde* plaatje hebben wij nog andere beelden verkregen, die echter niet zóó scherp waren; zij waren iets meer

symmetrisch uitgevallen dan de hier gereproduceerde fotografie, wat op eene ietwat betere oriënteering van het plaatje achter de RÖNTGEN-buis wijst. Bij het optisch onderzoek der plaatjes in beide gevallen en in dezelfde ligging, als achter de RÖNTGEN-buis, was echter een verschil in oriënteering *niet* meer vast te stellen: het is derhalve eene kwestie van toeval, of men bij het oriënteeren van het plaatje, een stand treft, waarbij het verkregen radiogram min of meer volkomen tot de eigenlijke, ongestoorde symmetrie nadert; tevens speelt gelijk boven gezegd werd, ook het versterkingsscherm daarbij eene zekere rol.

§ 4. De aldus verkregen resultaten waren zóó verrassend, dat wij het noodig geoordeeld hebben, om de opnamen volgens de *a*- en *b*-assen ook met andere cordiërieten te herhalen.

b. Uit een fraaien violetten cordiëriet van den berg *Ibity*, eveneens op *Madagascar*, welke geene geometrisch definieerbare begrenzing had, werden twee 1 mM. dikke plaatjes geslepen, parallel aan {100} en {010}. Het plaatje parallel {010} was duidelijk dichroïtisch: voor trillingen in de richting van het optische assenvlak lilawit, loodrecht daarop intensief violet. Op {100} was de kleur voor trillingen loodrecht op de vertikaal-as: violet; voor trillingen in de richting der *c*-as was het plaatje bijna kleurloos.

Evenzoo werden uit een enkelvoudig, kortprismatisch, met chalkopyriet overdekt cordiërietkristal van *Bodenmais*, *Beieren*, hetwelk geïsoleerd op eene grondmassa gezeten was, uit chalkopyriet en sphaleriet bestaande, twee plaatjes geslepen, parallel aan {100} en {001}. Deze plaatjes waren 1.0 en 1.1 mM. dik, en niet opvallend dichroïtisch: het plaatje, parallel aan {100}, vertoonde bijna geen verschil in kleur voor trillingen in twee onderling loodrechte richtingen, en dat parallel {010}, was voor trillingen, loodrecht op de *c*-as, violet, en voor zulke in vertikale richting, geelwit gekleurd.

Van deze plaatjes werden nu op volkomen analoge wijze als boven beschreven is, RÖNTGENogrammen gemaakt. De figuren 6 en 7 geven de radiogrammen voor het kristal van *Bodenmais*, de figuren 8 en 9 die voor dat van den berg *Ibity* [1]).

Het is uit deze figuren vooreerst terstond te zien, *dat ook bij*

---

[1]) De cordiërieten van *Ibity* zijn iets rijker aan SiO_2, Al_2O_3, en MgO, dan die van *Bodenmais*, doch armer aan beide ijzeroxyden, zooals onderstaande analysegetallen kunnen toonen:

Ibity: 49.05 % SiO_2; 33 08 % Al_2O_3; 11.04 % MgO; 5.2 % FeO + Fe_2O_3;
Bodenmais: 48.35 % SiO_2; 31.70 % Al_2O_3; 10.16 % MgO; 9.24 % FeO (geen Fe_2O_3); 0.33 % MnO; 0.59 % CaO.

de plaatjes uit deze kristallen gesneden, het Röntgen*ogram telkens slechts volgens één enkel vertikaal vlak symmetrisch is,* en dat ook bij deze mineralen de *twee-tallige symmetrie-assen loodrecht op* {100} *en* {010} *geheel ontbreken.* In verband met de bij den eersten cordiëriet verkregene resultaten, is wel geen andere interpretatie meer mogelijk, dan dat *het gemis der beide horizontale twee-tallige symmetrie-assen en van het horizontale symmetrie-vlak, inderdaad voor de molekulaire struktuur van dit silikaat typisch is.* Op grond van onze onderzoekingen komen wij dus tot het resultaat, dat de cordiëriet een *hemimorf* mineraal is; hij behoort tot de *rhombisch-pyramidale* (rhombisch-hemimorfe) klasse van het rhombische stelsel, evenals het *kiezelzinkerts, de struviet,* enz. De drielingsvergroeiingen van den cordiëriet moeten dus inderdaad als pseudo-*hexagonale,* en niet als pseudo-*trigonale* mimetische vormen worden beschouwd. Aangezien de in het rhombische stelsel mogelijke Bravais'sche puntnetten, alle vertikale en horizontale symmetrievlakken bezitten, zoo kan aan de molekulaire struktuur van den cordiëriet onmogelijk zulk een Bravais'sch net zonder meer beantwoorden. Anderzijds wijst de pseudo-hexagonale symmetrie van het mineraal, en zijne prismatische tweelingsvormingen, toch wel sterk op eene struktuur, aan welke het rechthoekige prisma met ruitvormige basis, waarvan de hoeken slechts weinig (ongeveer 25′) van 60°, resp. 120° afwijken, ten grondslag ligt. Eene keuze tusschen de aldus te verwachten gevallen is ternauwernood mogelijk te noemen: volgens Schoenflies' afleiding toch zouden er niet minder dan 22 van zulke groepeeringen mogelijk zijn, welke aan de hemimorfie van het rhombische systeem beantwoorden. (Schoenflies' Krystallsysteme und Krystallstructur (1891) pag. 433).

§ 5. Eene tweede merkwaardigheid van de verkregene radiogrammen is deze, dat ondanks hunne overeenstemming in symmetrie, er toch aanzienlijke verschillen in de verdeeling der buigingsvlekken voor den dag treden bij de overeenkomstige kristal-plaatjes, uit individuen van verschillende vindplaatsen gesneden. Zelfs eene oppervlakkige vergelijking der figuren 3, 6 en 8 van plaat I eenerzijds, en van fig. 4, 7 en 9 anderzijds, doet de groote verschillen terstond aan het licht treden en zulks, niettegenstaande het feit, *dat het optische onderzoek geene merkbare verschillen vermag voor den dag te brengen.* Ongetwijfeld bezitten alle overeenkomstige beelden gemeenschappelijke vlekken; maar ook zijn er in elk beeld nieuwe, terwijl zelfs bij aanwezigheid van overigens homologe vlekken in de verschillende beelden, hunne relatieve intensiteiten zóó verschillend

kunnen zijn, dat het geheele aspect der figuur daardoor een ander wordt. Wanneer men bedenkt, dat alle deze foto's onder volkomen analoge omstandigheden zijn verkregen, terwijl bijv. ook de hardheidsgraad der RÖNTGENbuizen in alle gevallen dezelfde was, dan volgt uit deze feiten, dat weliswaar de „symmetrie" van eenzelfde mineraal steeds dezelfde is, doch dat het aantal en de rangschikking zijner molekulaire netvlakken, alsmede hunne net-dichtheden, blijkbaar *variabel* zijn met de bijzondere omstandigheden, waaronder het mineraal is ontstaan. Voor de *uitwendige begrenzing* der kristallen is dit een sinds lang bekend, en uit het verschil in de bij de groeiing van het kristal medewerkende faktoren ook wel te verklaren feit. Uit onze proeven echter volgt, dat ook de *innerlijke bouw*, dus de molekulaire rangschikking zelve, met die uitwendige faktoren wisselt, en dus aan de bijzondere vindplaats van een mineraal niet alleen de verschillen in habitus der kristallen, maar ook zekere variatie's in zijn *innerlijken* molekulairen bouw beantwoorden. Bij de groote beteekenis dezer gevolgtrekking voor de vraag naar het konstant zijn der mineraal-species, en naar den samenhang in het algemeen tusschen de uitwendige krachten tijdens de kristalvorming en de innerlijke structuur der kristallen, moeten wij toch opmerken, dat de juistheid van deze konklusie enkel te bewijzen zal zijn, door een zeer groot aantal nog te verrichten waarnemingen aan mineralen van velerlei vindplaatsen en van nauwkeurig bekende chemische samenstelling.

Immers juist bij vele silikaten, en ook bij den cordiëriet, is het bekend, hoezeer zij aan veranderingen onder den invloed van chemische reagentia onderhevig zijn; en het is toch zeer wel denkbaar, dat de door ons gekonstateerde verschillen in innerlijken bouw op rekening van zulke *chemische* verschillen gesteld moeten worden, — eer dan op de wisseling der fysische faktoren, die bij de variatie der begrenzingsvormen van het mineraal eene rol hebben gespeeld. Alleen talrijke experimenten in de door ons aangegeven richting zullen eene beslissing in den eenen of anderen zin mogelijk kunnen maken.

§ **6**. Wij hebben getracht, om de hemimorfie van den cordiëriet, gelijk die uit de beschreven proeven ondubbelzinnig blijkt, nog met behulp der thans gebruikelijke fysische methoden te verifieeren.

Vooreerst hebben wij [1]) getracht, om met behulp der veelgebruikte

---

[1]) Bij deze en de volgende proeven werden wij op zeer welwillende wijze bijgestaan door den heer Dr. ANT. ŠIMEK.

ets-methode dit doel te bereiken. De cordiëriet-platen werden, na met benzol en daarna met alkohol en aether zorgvuldig gereinigd te zijn, zeer kort aan de inwerking van zéér verdund fluoorwaterstofzuur blootgesteld; later werden nog dergelijke proeven met gasvormig fluoorwaterstofzuur en met verdunde loogen verricht. In het laatste geval bleek het onmogelijk, om behoorlijke ets-figuren te verkrijgen; bij de bewerkingen met fluoorwaterstofzuur verkregen wij altijd, — zelfs na zeer korten tijd, en met eene uiterst verdunde oplossing, — tal van etsfiguren, welke in het meerendeel der gevallen *verheffingen* bleken te zijn. Zij waren (fig. 10*a*, *b* en *c*) in het algemeen zonder eenigen regelmaat over de vlakken verdeeld, [1]) en bovendien zelf zeer onregelmatig in vorm; alleen op (001) gelukte het eenige malen langgestrekte rechthoeken te verkrijgen, welke de aanwezigheid eener twee-tallige as, en der twee daardoor heengaande loodrechte symmetrievlakken verraadden. De etsfiguren op de pinakoïden {100} en {010}, en evenzoo die op de prismavlakken {110} van de kristallen van Ibity en Bodenmais, wezen in elk geval *op het gemis van een horizontaal symmetrie-vlak*; doch zij waren overigens zóó abnormaal, dat zij voor de verdere contrôle der in het vorige afgeleide symmetrie niet geschikt geacht konden worden. Ook dit geval bewijst weer, hoe de etsmethode, hetzij door het optreden van „abnormale etsfiguren", hetzij door een zeer onvolkomen vorm dier figuren, somtijds tot weinig vertrouwbare resultaten kan voeren.

Eene tweede poging ter bepaling der fysische symmetrie grondde zich op de overweging, dat, aangezien de hoofdas *c* van *polaire* natuur is, hare beide uiteinden bij mechanische deformatie of bij verhitting eene tegengestelde elektrische lading zouden *kunnen* verkrijgen. Ofschoon wij ervan doordrongen zijn, dat eene negatieve uitkomst in deze zaak van geen doorslaand gewicht geacht mag worden, hebben wij toch geruimen tijd besteed met pogingen, om met behulp der Kundt'sche bestuivingsmethode de elektrische polariteit dier *c*-as te bewijzen. Doch hoewel bij gelegenheid dezer studie, bij kwartskristallen bijv. zéér fraai de afwisselende roode en gele bestuiving der prisma-ribben door ons kon worden waargenomen, bleven alle onze talrijke pogingen bij de platen van den cordiëriet, zoowel bij de pinakoïdaal als bij de prismatisch gesneden plaatjes, zonder eenig positief resultaat. De pyro-, resp. piëzoelektrische polariteit schijnt dus in elk geval slechts in een zóó geringen graad tot uiting te komen, dat het onmogelijk blijkt hare aanwezigheid ondubbelzinnig vast te stellen.

[1]) De kruisdraden van het veld zijn in deze figuren parallel aan de optische hoofdsneden der plaatjes.

Het is wel merkwaardig, en voor de waarde der nieuwe methode weder een buitengewoon verblijdend feit, dat dáár, waar alle tot heden gebruikelijke kristallografische methoden, om de fijnere symmetrie-verschillen der kristallen aan het licht te brengen, falen, zij toch nog in staat blijkt te zijn, om die fijnere nuances ten volle en zoo scherp voor den dag te doen treden! Daardoor is aan deze methode der RÖNTGENogrammen eene onafwijsbare plaats naast alle andere kristallografische arbeidswijzen verzekerd. Tevens wordt door onze resultaten, gelijk die bij mineralen van verschillende vindplaatsen verkregen zijn, aangetoond, hoe eigenlijk met dit nieuwe hulpmiddel de geheele systematische mineralogie opnieuw te bewerken ware, en hoe verrassende uitkomsten daarbij zeer zeker verwacht zullen kunnen worden.

Thans mogen de soortgelijke proefnemingen met den *apophylliet* hier nader besproken worden.

§ **7**. *Onderzoekingen over de Symmetrie van den Apophylliet.*

Voor onze onderzoekingen naar de symmetrie van den apophylliet stond ons materiaal ten dienste van de volgende vier vindplaatsen: *a.* van *Paterson* (U.S.A.); *b.* van *Bergen Hill, Erie Railroad, N. J,*; *c.* van *Guanajato, Mexico*; *d.* van *Berufjord* op *IJsland.* De apophyllieten van Amerikaansche vindplaatsen zullen wij tegenover die van *IJsland,* als eene aparte groep kunnen stellen, omdat zij, zooals blijken zal, in hunne molekulaire struktuur eigenaardigheden vertoonen, welke bij het *IJslandsche* mineraal ontbreken en aldaar door andere vervangen zijn.

De *apophylliet,* een mineraal van de empirische samenstelling: $KH_7Ca_4Si_8O_{24} + 4^1/_2 H_2O$, behoort tot de groep der merkwaardige *zeolithische silikaten;* deze zijn alle waterhoudend, en zooals voor vele hunner bewezen is, is bij hen de waterdampspanning bij bepaalde temperatuur, continu veranderlijk met het watergehalte, — een gedrag dat dus tegengesteld is aan dat der waterhoudende zouten in het algemeen. Als verklaring voor dit verschijnsel wordt aangenomen, — wat ook door het verdere gedrag dezer silikaten volkomen wordt bevestigd, — dat het water daarin *niet* als kristalwater gebonden is, maar in *vaste oplossing,* of door *absorptie*-krachten in het silikaat-skelet wordt vastgehouden.

De apophylliet is een typisch voorbeeld van een optisch-anomaal of mimetisch kristal; reeds BREWSTER ontdekte in 1819 de deeling der kristalsneden in velden, en sedert dien zijn deze pseudotetragonale kristallen meermalen het onderwerp van studie geweest. Voor de verklaring van het gedrag zijn twee verklaringen gegeven: in

1877 door Mallard, die de hypothese stelde, dat de kristallen van den apophylliet polysynthetische lamellairvergroeiingen van onderling loodrecht gekruiste monokliene molekuulgroepeeringen zouden zijn, die in hare afmetingen weinig van eene tetragonale struktuur zouden verschillen; en die van C. Klein e. a., welke de optische anomalieën als door inwendige spanningen te voorschijn geroepen beschouwde, die op hunne beurt weder veroorzaakt zouden zijn door isomorfe menging van optisch-positieve en negatieve materie [1]). De onderstelling van deze positieve en negatieve apophylliet-substantie wordt door het experiment in enkele gevallen bevestigd, en moet tevens dienen ter verklaring der uiterst zwakke dubbelbreking en der *leukocykliet-*, en *chromocykliet-*verschijnselen. Wij zullen in het volgende aantoonen, dat, daargelaten of deze laatste verschijnselen zich inderdaad door de vergroeiing of menging van optisch positieve en optisch negatieve substantie moeten laten verklaren, in elk geval door de Röntgenogrammenmethode de strijd tusschen beide opvattingen ontegenzeggelijk ten gunste van Mallard's hypothese is beslist.

§ **8**. De door ons gebruikte Amerikaansche apophyllieten waren alle doorschijnend, en paarlemoerachtig van uiterlijk; ze vertoonen eene laagsgewijze struktuur naar {001}, waarlangs ook de richting van zeer volkomen splijtbaarheid is gelegen. *Alle deze apophyllieten blijken in konvergent gepolariseerd licht, zonder uitzondering optisch-tweeassig te zijn, met positief karakter der dubbelbreking.*

De schijnbare assenhoek is slechts klein, met $\rho < v$. Met behulp van een gipsplaatje met rood 1e orde, ziet men, dat tallooze blauw resp. oranjegekleurde rechthoekige, zeer kleine veldjes als een mozaïek langs en naast elkaar heengelegen zijn; het plaatje schijnt als uit een onnoemelijk aantal onderling loodrecht kruisende lamelletjes te zijn opgebouwd, die blijkbaar in op zeer onregelmatige wijze verdeelde aantallen plaatselijk opeengestapeld zijn.

Hoe dit ook zij: de genoemde preparaten leverden bij doorstraling, loodrecht op {001}, de Röntgenbeelden, die op plaat II, in de figuren **11**, 12, 13*a* en **14** zijn afgebeeld. *Typisch voor al deze radiogrammen nu is, dat zij als eenig symmetrie-element het enkele spiegelvlak vertoonen*, hetwelk in de gereproduceerde figuren vertikaal is geplaatst, en dat, zooals ons later is gebleken, beantwoordt aan eene richting, welke loodrecht staat op het optische assenvlak der twee-assige

---

1) De optische verschijnselen in de basische sectoren der optisch-positieve apophylliet-kristallen zijn, volgens Klocke, analoog aan die, welke door *spanningen* parallel aan de ribben (001): (110) werkende, in de oorspronkelijk éénassige stof zouden worden teweeggebracht.

individuen. De richting van dit symmetrievlak is op de negatieven steeds gemakkelijk te herkennen, door de eigenaardige spitsvormige groepeering van de vlekken aan de bovenzijde der foto's, gelegen tusschen de beide sterk uitgesproken cirkelvormige kransen aldaar; alsmede door het feit, dat ze de groep van vijf intensief zwarte vlekken halveert, welke in fig. 11, 13*a* en 14 even onder de centrale vlek zichtbaar zijn; in de fig. 11 zijn deze vlekken door de krachtige uitstraling van het versterkingsscherm en daardoor veroorzaakte vergrooting der centrale vlek, op de reproduktie onzichtbaar geworden.

Het lijdt dus wel geen twijfel, of deze foto's leveren het bewijs, dat de pseudotetragonale *c*-as der apophyllietkristallen niet eens eene tweetallige as is, maar hoogstens als de vertikaal-as van eene *mono-symmetrische* molekuulgroepeering kan aangezien worden: *de oorspronkelijke molekuulstruktuur van den apophylliet is niet als tetragonaal, maar als monoklien te beschouwen.*

Wij vestigen in dit verband nog eens uitdrukkelijk de aandacht op de groep van vijf intensieve vlekken, even beneden het centrum gelegen. Inderdaad is deze krans van vijf vlekken, aan vijf netvlakken beantwoordend, typisch voor de apophyllieten van Amerikaansche vindplaatsen; zij speelt bij deze silikaten blijkbaar eene zeer eigenaardige rol. Aangezien n.l. in de literatuur gegevens te vinden zijn, die er op zouden wijzen, dat de apophylliet door verhitten op 270° C, onder partieel waterverlies, *werkelijk tetragonaal* zou worden, hebben wij in het vroeger door ons beschrevene verhittingsapparaat, den invloed van eene zoodanige verhitting op 270°—300° C. onderzocht. Het blijkt, dat *alle* vlekken verdwijnen, doch dat de genoemde vijf worden uitgerekt als de vingers van eene hand (fig. 13*b*. plaat *II*); een feit dat te verklaren is, als men onderstelt, dat de oorspronkelijke schare van onderling parallele netvlakken, die die vijf intensieve vlekken hebben teweeggebracht, zich tijdens de deshydratatie en verwarming allengs tot evenzoo vele bundels van divergeerende net-vlakken draaien. Zoo iets zou kunnen, wanneer de meer aan het oppervlak liggende molekuulnetten gemakkelijker en eerder hun watermolekulen loslaten, dan de meer naar binnen gelegene; het waterverlies geschied n.l. zeer langzaam en gradueel. Wellicht dat eene dergelijke, doch op veel onregelmatigere vervorming van de molekuulvlakken berustende verwazing der beelden, het verdwijnen van alle andere punten en vlekken tengevolge heeft; tenzij men wil aannemen, dat deze vlekken alleen door de *water*molekulen zelve te voorschijn worden gebracht. Daaromtrent zal eerst iets definitiefs gezegd kunnen worden, als meerdere zeolithische silikaten op deze wijze zullen onderzocht zijn. De fig.

13*b* is opgenomen, nadat het verhitte kristal weder op kamertemperatuur was afgekoeld; zij is echter *volkomen identiek* met het beeld dat in een oven bij 300° C. was verkregen, en is alleen hier gereproduceerd, omdat de laatstgenoemde foto zwakker was. De toestand van den verhitten apophylliet blijft dus bij afkoeling geheel gefixeerd; trouwens volgens de literatuuropgaven wordt het bij 260° C uitgedreven water eerst pas na 3600 uren uit eene atmosfeer van waterdamp geresorbeerd. In dit verband valt nu, onder voortuitloopen op onze proeven bij den thans te bespreken *IJsland*schen apophylliet, op te merken, dat bij dezen, bij welken de genoemde vijf vlekken *niet* optreden, na verhitting *in 't geheel niets* op de fotografische plaat was overgebleven, behalve enkele flauwe indrukken van de allerintensiefste vlekken van 't oorspronkelijke beeld; zij wezen er blijkbaar op, dat de omzetting door de verhitting nog niet geheel voleindigd was. In geen geval is het derhalve gelukt, om, evenals zulks vroeger bij den boraciet kon bewezen worden, aan te toonen, dat de pseudotetragonale aggregatie van monokliene substantie, boven eenige temperatuur in de werkelijk hooger symmetrische wordt omgelegd: in stede daarvan treedt eene, althans binnen den korten tijd der proefnemingen, irreversibile verandering in het silikaatskelet op, die blijkbaar met een overgang in den waren tetragonalen vorm niet of slechts indirekt te maken heeft.

§ 9. In tegenstelling met deze Amerikaansche kristallen nu, laat de *IJsland*sche apophylliet zich als een prachtig, glashelder en doorzichtig kristal beschrijven, dat als eene kombinatie eener toegespitste pyramide {111} met basis {001} gedetermineerd werd. De hoekwaarden der poolribben en aan de basis, slingerden nogal vrij sterk, en weken ongeveer 30′—1° van de in literatuur opgegeven hoeken af: toch waren de spiegelbeelden der vlakken prachtig scherp, zoodat ook hierdoor reeds vermoed kan worden, dat de tetragonale symmetrie slechts eene mimetische is.

$\{001\} : \{111\} =$ 59°.24′ tot 60°.13′;	literatuuropgave:	60°.32′
$\{111\} : \{11\bar{1}\} =$ — ;	„	: 58°.56′
$\{111\} : \{1\bar{1}1\} =$ 74°.38′ tot 75°.39′;	„	: 75°. ;
		„ietwat slingerend".

Uit dit kristal werden twee planparallele plaatjes geslepen, één parallel {001}, het andere parallel aan {100}.

Het plaatje parallel aan de basis bleek tusschen gekruiste nicols *niet* volkomen isotroop te zijn, maar uiterst zwak dubbelbrekend, met de hoofdrichtingen normaal op de ribben {110} : {001} georienteerd. Met een gipsplaatje rood 1e orde, bleek het uit vier velden

te bestaan, waarvan twee overstaande blauw, de beide andere oranje gekleurd werden. *Elk dier velden is optisch twee-assig, positief; het assenvlak staat in elk veld loodrecht op de corresp. begrenzingsribbe* {110} : {001}. De vier quadranten worden in het midden van het plaatje begrensd volgens lijnen, welke met de poolribben der schijnbare tetragonale pyramide overeenkomen ; voorts is in elk veld de richting parallel aan de corresp. ribbe {110} : {001} die van kleinere optische elasticiteit.

Het plaatje, evenwijdig aan {100} geslepen, vertoonde bij zeer sterke vergrooting, en met behulp van een gipsplaatje rood 1e orde, eene uiterst fijne *lamellaire* struktuur : de lamellen zijn evenwijdig aan de pyramidenvlakken van den schijnbaar tetragonalen begrenzingsvorm opgestapeld, terwijl ook hier lokaal grootere of kleinere velden te vinden zijn, in welke de optische orienteering verschillend, en wel in twee onderling loodrechte richtingen plaats grijpt.

Van deze plaatjes werden nu op de gebruikelijke wijze de RÖNTGEN-beelden opgenomen : fig. 15*a* op plaat II is het beeld, verkregen bij doorstraling van het plaatje, parallel {001} gesneden en wel in het centrum, waar dus de vier sektoren aaneensluiten; fig. 16 is verkregen bij doorstraling van één enkel veld, en fig. 15*b* is het beeld van het RÖNTGENogram, beantwoordend aan eene doorstraling van het plaatje, dat parallel aan {100} gesneden was. Het blijkt nu, dat ofschoon fig. 5*a* al zeer veel dichter tot eene met tetragonale symmetrie is genaderd, daarin toch nog duidelijk de loodrecht gekruiste deelfiguren der foto's 11—14 zijn te herkennen, doch zonder de vijf bovengenoemde intensieve vlekken nabij 't centrum ; en fig. 15*b* vertoont eene symmetrie naar twee onderling loodrechte symmetrievlakken, en eene twee-tallige as. Bij fig. 16 zou men nog aan deze toenadering tot tetragonale symmetrie kunnen twijfelen ; zij schijnt echter wel aanwezig te zijn, en veroorlooft, b.v. door direkte vergelijking met fig. 14, te erkennen, dat in de radiogrammen van den *IJsland*schen apophylliet ontegenzeggelijk vele elementen der monokliene Amerikaansche strukturen voorhanden zijn. Uit een en ander moet wel volgen, dat alleen daarom het beeld bij het *IJsland*sche mineraal zooveel méér nabij dat van een waar tetragonaal kristal komt, omdat de doorkruising der monokliene lamellen hier zooveel fijner en regelmatiger geschied is, dan bij de Amerikaansche soorten ; en daarmede hangt dus ook ongetwijfeld het feit samen, dat het *IJsland*sche kristal zooveel helderder en binnen grootere velden homogener is, dan de troebel uitziende, grof-schubachtige Amerikaansche apophyllieten.

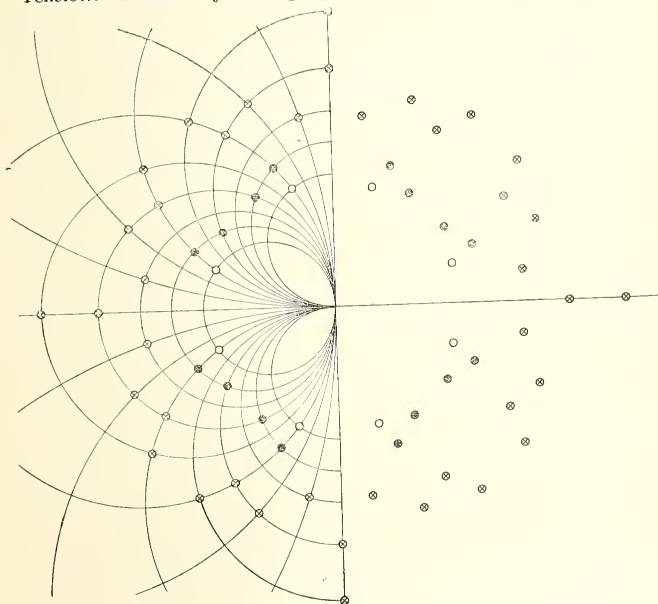
Tenslotte moge ook hier weder de aandacht gevestigd worden

op het feit, dat de beelden der apophyllieten van verschillende vindplaatsen, hoewel in symmetrie gelijk, toch in hunne fijnere trekken verschillend zijn, terwijl toch bij alle onze preparaten geene merkbare verschillen in optische eigenschappen konden gekonstateerd worden, en de hardheidsgraad en doorstralingsduur in alle gevallen dezelfde waren.

§ **10**. Naar onze meening hebben deze onderzoekingen op ondubbelzinnige wijze tusschen de bovengenoemde twee verklaringswijzen voor de optische anomalieën van den apophylliet, ten gunste van MALLARD's hypothese beslist: *niet* de tetragonale molekuulstruktuur, later door innerlijke spanningen gestoord, is de primaire toestand van het mineraal; maar deze beantwoordt juist aan eene oorspronkelijke *monokliene* molekuul-ophooping, welke uiterst dicht bij eene tetragonale komt, en welke nu tot de waargenomene pseudotetragonale begrenzingsvormen voert, doordat twee der monokliene groepeeringen elkaar door polysynthetische lamellairvergroeiingen volgens twee elkaar onder 90° kruisende richtingen, op min of meer volkomen wijze doordringen.

NASCHRIFT.

Tenslotte nemen wij deze gelegenheid te baat, om, verwijzende

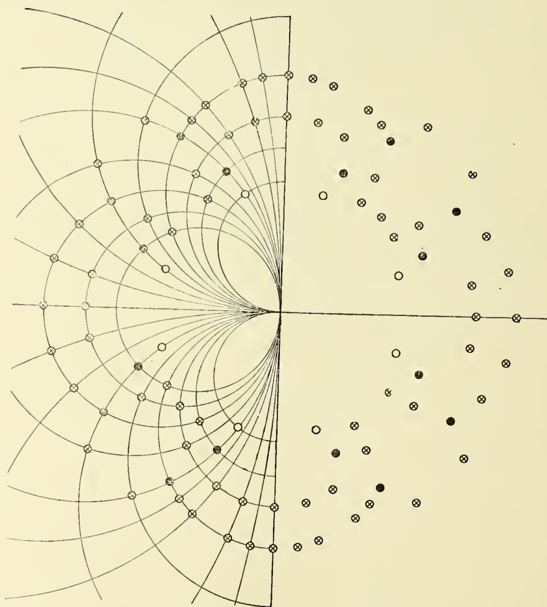


Boraciet bij 300°.

naar onze publikatie omtrent de symmetrie van den *boraciet* [1]), hier nog konstruktiefiguren van fig. 3 en fig. 4 toe te voegen, welke de door ons waargenomen veranderingen bij verhitting op duidelijker wijze tot uiting brengen, dan de aan de genoemde verhandeling toegevoegde, niet gelukkig geslaagde fotografische reprodukties. Bij de vervaardiging dezer stereografische projektie heeft Dr. L. S. ORNSTEIN ons de behulpzame hand geboden, waarvoor wij hem op deze plaats onzen besten dank wenschen te zeggen.

De overgang van de binaire as in eene quaternaire, is door deze figuur opnieuw en duidelijk in het licht gesteld; tevens is hierdoor te zien, welke molekuulvlakken in het eene geval niet meer tot de vorming van het beeld hebben bijgedragen.

Tevens wenschen wij hier enkele fouten te herstellen in de vorige verhandeling, die daarop neerkomen, dat op p. 730 de woorden „rechts" en „links" verscheidene malen verwisseld schijnen, doordat



Boraciet bij Kamertemperatuur.

[1]) H. HAGA en F. M. JAEGER, deze Verslagen, loco cit. (1914).

de foto's op verkeerde wijze geplaatst zijn geworden; zoodat bij vergelijking van tekst en figuren, er eene verwarring is ontstaan van *rechter-* en *linkerzijde*, en van *horizontale-* en *vertikale* richting. De nieuwe figuur hier is nu zóó geplaatst, dat de tekst van p. 730 thans daarmede in overeenstemming is, mits in regel 24 van boven 't woord *vertikale*, door *horizontale*, en in regel 16 van beneden, 't woord *horizontale* door *vertikale* wordt vervangen.

Natuurkundige en Anorganisch-Chemische Laboratoria der Rijks-Universiteit.

Groningen, Juni 1914.

Scheikunde. — De Heer van Romburgh biedt eene mededeeling aan van den Heer G. de Bruin, chem. docts., „*Over eene gekristalliseerde verbinding van isopreen met zwaveldioxyde*".

(Mede aangeboden door den Heer Ernst Cohen).

Zooals uit de patentliteratuur [1]) bekend is, verbinden zich onverzadigde koolwaterstoffen met geconjugeerde dubbele bindingen onder verschillende omstandigheden met zwaveligzuur. Zoo geeft ruw isopreen door schudden met een waterige oplossing van dat zuur eene verbinding, die zich in den vorm van witte vlokken afscheidt.

Toen ik isopreen, bereid volgens de methode van Harries [2]) (uit carveen), hetwelk door fractioneering gezuiverd en waarbij de fractie van 34° tot 38° afzonderlijk opgevangen was, met een ongeveer gelijk volume vloeibaar zwaveldioxyde mengde, en dit mengsel in een toegesmolten buis bij kamertemperatuur aan zichzelf overliet, verkreeg ik na een of twee dagen een aanmerkelijke hoeveelheid van een gekristalliseerd product. Meestal kleurt zich reeds kort na de menging de vloeistof bruin, soms ook blijft ze kleurloos.

Naast de kristallen vormt zich steeds een taaie, witte massa, die na droging hard en broos wordt. Bij sommige proeven zetten zich in de buis geen kristallen af, echter werd de inhoud van deze buizen na uitgieten in een kolfje terstond vast door de vorming van een groote hoeveelheid kristallen.

Het kristallijne product laat zich goed uit aether omkristalliseeren. Door deze bewerking herhaalde malen uit te voeren, krijgt men een zuiver, wit product, dat bij 62°.5 C. zonder ontleding smelt. Aanwezigheid van vocht is voor de vorming der kristallen niet noodig,

1) D. Pat. B. 59862, kl. 120, Gr. 2, 18 Aug. 1910.

2) Ann. **383**, 228 (1911).

althans in buizen, gevuld met door zwavelzuur gedroogd zwaveldioxyde en droog isopreen werd volkomen hetzelfde resultaat verkregen.

De analyse gaf de volgende resultaten:

0.2016 gr. stof (in gesloten buis met loodchromaat verbrand) gaf: 0.3384 gr. CO_2 en 0.1107 gr. H_2O

0.1612 gr. stof gaf 0.2814 gr. $BaSO_4$

0.1779 „ „ „ 0.3156 „ „

gevonden: 45.77 °/₀ C. 6.10 °/₀ H. I. 23.97 °/₀ S. II. 24.35 °/₀ S.

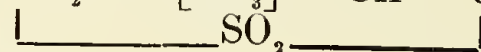
theorie voor $C_5H_8SO_2$: 45.46 °/₀ C. 6.06 °/₀ H. 24.29 °/₀ S.

Moleculairgewichtsbepaling door de vriespuntdaling in benzol: 0.5491 gr. stof in 23.806 gr. benzol gaf eene verlaging van 0°.835 C. MG gevonden: 138.

berekend voor $C_5H_8SO_2$: 132.

De gekristalliseerde verbinding is dus gevormd uit één mol. isopreen en één mol. SO_2.

De stof is oplosbaar in water. De waterige oplossing reageert neutraal. Schudt men eene oplossing der verbinding in tetrachloorkoolstof of aether met een oplossing van broom in dezelfde oplosmiddelen, dan verdwijnt de kleur van het broom *niet;* broomwater wordt echter langzaam ontkleurd. Met eene kaliumpermanganaat-sodaoplossing treedt onmiddellijk reductie op. Over de structuur van deze verbinding waag ik nog niet mij uit te spreken. In verband met de theorie van THIELE zoude het optreden van een verbinding met de formule $CH_2 - C[CH_3] = CH - CH_2$ niet onwaarschijnlijk zijn.



Utrecht. *Org. Chem. Lab. der Universiteit.*

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Over schijnbare thermodynamische discontinuiteiten, in verband met de waarde der grootheid b bij oneindig groot volume.”*

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

1. Een der voornaamste resultaten der voorgaande mededeelingenreeks[1]) over de veranderlijkheid van b is wel dit geweest (zie speciaal II, p. 887, en IV, p. 1316—1317), dat de grootheid b_g, d.i. de waarde van b bij oneindig groot volume (dus in den idealen gastoestand), onmogelijk $= 4m$ kan zijn zooals de klassieke kinetische theorie daarvoor aangeeft. Immers bij afnemende temperatuur nadert

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 12 Febr., 13 Maart, 10 April en 12 Mei 1914 (te citeeren als I—IV).

b_g steeds meer tot b_0. Ware nu in den idealen gastoestand $b_g = 4m$, dan zou ook bij zeer lage temperatuur $b_g = 4m$ moeten zijn (dit kinetische resultaat geldt n.l. onafhankelijk van de temperatuur), terwijl in den gecondenseerden vloeistoftoestand bij kubische rangschikking bv. der bolvormig gedachte moleculen b_0 ongeveer $= 2m'$ zoude zijn, waarin m' òf gelijk, òf kleiner dan m is — zoodat alsdan onmogelijk $b_g = b_0$ kan worden.

En toch schijnt alles er op te wijzen, dat inderdaad *alle* stoffen bij genoegzaam lage temperatuur tot het type der eenatomige stoffen met uiterst lage kritische temperatuur naderen, waarbij de grootheid b nagenoeg onveranderd blijft bij verkleining van het volume van ∞ tot v_0. Veelzeggend zijn in dit opzicht de tabellen in I, p. 804, en III, p. 1097, alsook de opmerkingen van Poincaré en Kamerlingh Onnes bij de discussie van het Rapport van Nernst (Conseil Solvay, H. D. uitgave, p. 241 onder tot 242), waarbij er op gewezen werd dat bij zeer lage temperatuur ook de moleculairwarmten van lucht en waterstof waarschijnlijk tot die van eenatomige gassen zouden naderen.

De bovengenoemde tegenstrijdigheid nu wordt onmiddellijk weggenomen door aan te nemen dat in den verdunden gastoestand b *niet* $= 4m$ is, maar eenvoudig $= m$ (het eigenlijke volume der moleculen, hoogstens vermeerderd met een zekeren invloedssfeer), terwijl ook in den gecondenseerden vloeistoftoestand $b_0 = m'$ is ($m' \leq m$) — in dier voege dat men de voorstelling van onmiddellijke aanraking bij $v = v_0$ der quasi-bolvormige moleculen met geringe, nog overblijvende energielooze intermoleculaire ruimten moet vervangen door de meer rationeele voorstelling van een aaneengesloten moleculenmassa zonder eigenlijke tusschenruimten, tenzij deze tot de bij de moleculen behoorende invloedssferen worden gerekend, evenals bij de groote volumina. Trouwens deze grenstoestand zou ook als een fictieve kunnen worden opgevat, waartoe men wel kan naderen, zonder dien echter ooit geheel te kunnen bereiken. Maar dit is een kwestie welke thans buiten beschouwing kan blijven.

Hoofdzaak is dat b steeds $= m$ blijft, en dat dus m bij verkleining van het volume alleen verandert tengevolge van den verhoogden druk, waaronder de moleculen zich dan bevinden, des te minder naarmate T dichter bij 0 is, totdat tenslotte èn bij $v = v_0$ ($p = \infty$) èn bij $T = 0$ de moleculen hun kleinste volume $b_0 = m'$ zullen innemen, waarbij dan de atomen of atoomgroepen binnen het molecuul zoo dicht mogelijk tot elkaar zijn genaderd.

2. Wij schrijven derhalve, evenals v. d. Waals in zijn midden-

periode, toen hij de z.g. toestandsvergelijking van het molecuul opstelde, de verandering van b met v geheel op rekening van een *werkelijke* verandering tengevolge der veranderde inwendige drukking[1]) — met terzijdestelling der z.g. schijnverandering, die zou veroorzaakt worden door de verkleining van den vroegeren factor 4 tot ongeveer 2 tengevolge van het gedeeltelijk samenvallen der „afstandssferen". Wij nemen nl. aan dat het voor de berekening van den druk beschikbare volume onmiddellijk gevonden wordt door van het geheele volume v dat der moleculen m af te trekken, daarbij steeds aannemende dat ook de kinetische energie der bewegende moleculen en molecuulgroepen, benevens de gedurige *geleidelijke* uitwisseling der energie bij de botsingen, continu in het omringende medium opgenomen wordt (zie I, p. 793 onder tot 794, en IV, p. 1317 boven), om tenslotte na aftrek van den inwendigen moleculairdruk als „uitwendige druk" te worden waargenomen.

Men zal vragen welke rol bij deze beschouwingen de z.g. *associatie* of *schijnassociatie* speelt.

Alvorens deze vraag te beantwoorden, wil ik mij eerst duidelijk uitspreken over het verschil tusschen associatie en schijnassociatie, zooals ik dat in verband met de volgende beschouwingen opvat. In het kort kunnen wij dit verschil op de volgende wijze formuleeren.

Ware associatie is geheel *individueel* en heeft een *blijvend* karakter; zij hangt geheel af van den scheikundigen aard der moleculen (of er b.v. nog vrije valenties of nevenvalenties aanwezig zijn, enz.). Water, alcohol, azijnzuur zijn associeerende stoffen — aether, benzol, chloorbenzol, etc. zijn *niet*-geassocieerd.

Schijnassociatie daarentegen tengevolge van de werking der mole-

---

[1]) Voor een dergelijke *werkelijke* verkleining van het molecuul bij verkleining van v of verlaging van T pleit ook de vorm der door ons gevonden empirische betrekking $b=f(v,T)$ — zie II, p. 893—894, en III, p. 1097—1099. Hoe weinig nog de nieuwere beschouwingen van v. d. Waals en anderen — teneinde de oorspronkelijke toestandsvergelijking aan te passen ook aan den gecondenseerden gastoestand en den vloeistoftoestand — hoofdzakelijk door b als een functie van v en T te beschouwen (van welken aard deze veranderlijkheid dan ook zijn moge) — tot velen doorgedrongen zijn, moge opnieuw blijken uit een stuk van A. Wohl in het Z. f. ph. Ch. 87, p. 1—39. Deze schrijver denkt alles in orde te kunnen brengen door een toestandsvergelijking van den geheel ongemotiveerden vorm

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v(v-b)}+\frac{c}{v^3},$$

waarin a, b en c *konstanten* zijn. Dat men er ook kan komen, o.a. tot de juiste waarden der kritische data, door in de gewone toestandsvergelijking b veranderlijk te stellen met v, schijnt niet bij hem te zijn opgekomen. Ook de vele stukken van von Jüptner geven een indruk van buitengewone achterlijkheid op dit gebied.

culaire krachten, wanneer twee moleculen in elkaars nabijheid komen, en die tot de vorming van tijdelijke „molecuulzwermen" aanleiding geeft, is *bij alle stoffen in overeenstemmende toestanden geheel dezelfde*, en van *voorbijgaanden*, zij het ook *stationairen* aard.

Deze laatste, vooral door VAN DER WAALS beschouwde vorm van associatie, is nu in staat te verklaren waarom men bij de gewone kinetische beschouwing (welke toch bij inachtneming van *alle* in het spel zijnde factoren eveneens tot de waarheid moet voeren) niet vindt $b_g = 4m$, maar *minder*. De theorie die — met *vermijding* van de afzonderlijke beschouwing der bewegende moleculen, van hunne botsingen en van hunne tijdelijke opeenhoopingen — rechtstreeks op het doel afgaat door (zie boven) alle energie in het omringende medium opgenomen te denken, maakt dan verder aannemelijk dat $4m$ ten slotte eenvoudig m zou moeten worden.

Maar dat de theorie der schijnassociatie alleen in den *verdunden gastoestand*, in vereeniging met de theorie der botsende moleculen, eenig nut kan hebben, en de medium-theorie terzijde kan gesteld worden — al blijven er dan altijd nog konstanten (nl. de associatie-konstanten) onbepaald, zooals wij dadelijk zullen zien; en dat deze theorie bij meer gecondenseerde toestanden geheel faalt — dit is onmiddellijk in te zien.

Immers wilde men de schijnassociatie-theorie op vloeistoffen toepassen, dan zoude het aantal tot één molecuul geassocieerde moleculen theoretisch voortdurend toenemen, zoodat ten slotte — in den grenstoestand — de geheele vloeistofmassa als één enkel geassocieerd reuzenmolecuul zou moeten worden beschouwd, waarbij dan de toestandsvergelijking der stof alle beteekenis zou verliezen; daar deze zich baseert op de gezamentlijke werking van een uiterst groot aantal moleculen, en niet op één enkel molecuul. Wat men bij grooter volume dus als de toestandsvergelijking der geheele stofmassa kan opvatten, zou thans zijn overgegaan in de toestandsvergelijking van één enkel reuzenmolecuul. Maar hierin kan men de afzonderlijke moleculen tengevolge der zeer geringe onderlinge afstanden (evenals bij een vaste stof) wederom als *eenheden* opvatten (*ware* associatie natuurlijk buitengesloten) en zal de *hieruit* voortvloeiende toestandsvergelijking analoge beteekenis hebben als de oorspronkelijke, welke voor den gastoestand geldt. Alleen zal men dan te letten hebben op de voortdurende verandering van het aantal vrijheidsgraden.

De theorie der schijnassociatie, toegepast op gecondenseerde toestanden, zou dus tot groote tegenstrijdigheden voeren. Terwijl de moleculen zich feitelijk gedragen als *enkelvoudige*, zou de genoemde theorie tot een oneindige complexie voeren in één reuzenmolecuul,

met algeheele opheffing der oorspronkelijke toestandsvergelijking.

Terwijl VAN DER WAALS dus meende voornamelijk de *afwijkingen* van den vloeistoftoestand t. o. d. ideale toestandsvergelijking door de associatietheorie te kunnen verklaren, zien wij dat juist in dien toestand deze theorie tot tegenstrijdigheden zou voeren. Alleen in den zeer verdunden gastoestand mag men haar aanwenden — al is zij juist dáár niet noodig ter verklaring der door VAN DER WAALS bedoelde afwijkingen van de toestandsvergelijking, welke eerst in den vloeibaren toestand zouden te voorschijn komen, maar die zooals wij in voorgaande stukken hebben gezien, ook zonder aanname van schijnassociatie kunnen worden verklaard. Wèl noodig evenwel, zooals wij terstond zullen zien, om te verklaren dat alsdan $4m$ tot m kan worden.

Dat juist vloeistoffen zich ten opzichte der b-waarden geheel naar de gewone theorie met $b = f(v,T)$ gedragen — zonder inachtneming van schijnassociatie — is gebleken bij mijne jongste berekeningen t. o. v. *Argon*. In IV, p. 1310 zagen wij nl. dat de vloeistofwaarden van b zich geheel overeenkomstig de door mij afgeleide betrekking $b = f(v)$ gedragen. (Indien men nl. $\beta_0 = b_0 : vk$ slechts van de door ongeoorloofde extrapolatie verkregen waarde 0,286 tot 0,305 verhoogt). Dat de dampwaarden van b afwijkingen vertoonen, en zelfs onmogelijk werden, is toe te schrijven aan de wijze van bepaling der dampvolumina bij lagere temperaturen — immers niet meer door directe waarneming, maar door toepassing der alsdan nog niet geheel geldige wet van BOYLE, zooals ik dit in IV, p. 1309 heb aangetoond.

3. Gaan wij er thans toe over den invloed der schijnassociatie in den zeer verdunden gastoestand na te gaan, waardoor zal bewezen worden dat de kinetische uitkomst $b_g = 4m$ niet langer kan gehandhaafd worden.

Verkorte afleiding. Stelt men bij eerste benadering (dit is bij groote v geoorloofd) de grootheid b onafhankelijk van den (schijn) associatietoestand (de grootheid a is altijd daarvan onafhankelijk), dan is de toestandsvergelijking bij groote v:

$$\underline{p(v-b) = (1-{}^1/_2 x)\, RT} \quad , \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

wanneer van één enkel molecuul zich een fractie x tot dubbelmoleculen associeert, zoodat er $1-x$ enkele en ${}^1/_2 x$ dubbele zullen zijn, te zamen $1-{}^1/_2 x$. Bij zeer groot volume kunnen nl. de aantallen drievoudige, viervoudige, enz. moleculen ten opzichte van dat der dubbele worden verwaarloosd.

Hierin is x gegeven door een vergelijking van den vorm (zie ter

rechtvaardiging hiervan en van eenige andere aannamen het *Aanhangsel*)

$$\frac{c_1^2}{c_2}=\frac{(1-x)^2}{{}^1/_2x(1-{}^1/_2x)}=\frac{CT}{p},$$

aangezien de concentratie c_1 der enkelvoudige moleculen $=(1-x):(1-{}^1/_2x)$, en die der dubbelmoleculen $c_2={}^1/_2x:(1-{}^1/_2x)$ is.

Hierbij is ondersteld, dat ook de specifieke warmte bij de schijnassociatie geen verandering ondergaat, en dat bovendien de energieverandering $=0$ mag worden gesteld.

In den idealen gastoestand is nu volgens (1) $T:p=(v-b):R(1-{}^1/_2x)$, zoodat wij ook kunnen schrijven:

$$\frac{(1-x)^2}{{}^1/_2x}=\frac{C}{R}(v-b),$$

of ook, daar x bij groot volume altijd uiterst gering zal zijn, en voor $v-b$ mag geschreven worden v:

$${}^1/_2x=\frac{R}{C}\cdot\frac{1}{v}. \qquad (2)$$

Stelt men nu

$$p(v-b')=RT,$$

waarin b' de waarde van b is, die men zou vinden door de schijnassociatie buiten beschouwing te laten — de eigenlijke waarde dus in den gewonen zin — dan volgt door vergelijking met (1):

$$v-b'=\frac{v-b}{1-{}^1/_2x}=v\left(1-\frac{b}{v}\right)(1+{}^1/_2x)=v\left(1-\frac{b}{v}+{}^1/_2x\right),$$

derhalve

$$v-b'=v-b+v\,.\,{}^1/_2x,$$

alzoo

$$b'=b-v\,.\,{}^1/_2x \qquad (3)$$

Volgens (2) is nu echter $v\,.\,{}^1/_2x=R:C$, wanneer v tot ∞ en x tot 0 nadert, zoodat wij ten slotte verkrijgen:

$$b'=b-\frac{R}{C}, \qquad (4)$$

waarin volgens de kinetische theorie der volkomen elastische botsingen der bolvormig gedachte moleculen $b=4m$ is. En daar nu C — de associatiekonstante — altijd een *eindige* waarde zal bezitten, want anders zou er geen schijnassociatie bestaan, zoo is altijd

$b'<b$, d. w. z. $b'<4m$ (w. t. b. w.).

Wij spraken aan het hoofd van ons opstel over „*schijnbare*" *thermodynamische discontinuiteiten*, en bedoelen daarmede het volgende.

Ware er *in het geheel geen* schijnassociatie, d.w.z. ware de associatiekonstante C absoluut $= 0$, zoodat er ook bij geen enkel volume, hoe klein ook, schijnassociatie zou kunnen bestaan — dàn ware $b' = b = 4m$. Maar zoodra er schijnassociatie bestaat (C eindig), al is die ook nòg zoo gering (volgens (2) $= 0$ bij $v = \infty$), dan wordt dadelijk $b\,(= 4m)$ met de eindige grootheid $R : C$ verminderd, aangezien $v \times {}^1/_2\, x = \infty \times 0$ altijd eindig is, zoodat $b' < 4m$ wordt.

Er is dus *discontinuïteit* — immers bij een associatietoestand $= 0$ bij $v = \infty$ kan b' de waarde $4m$ en ook alle waarden $< 4m$ bezitten. Maar deze is slechts *schijnbaar*, wijl de vermindering van $4m$ *continu* van de waarde van de dissociatiekonstante C afhangt, welke van 0 tot elke eindige waarde kan varieeren.

Nu is C niet bekend, en deze grootheid, welke van de entropiekonstanten afhangt, zou slechts langs statistisch-mechanischen weg kunnen bepaald worden, wanneer men *alle* omstandigheden nauwkeurig kende en in rekening kon brengen, die de schijnassociatie bepalen. Bij afwezigheid van deze kennis kan men dus alleen zeggen dat waarschijnlijk C zoodanig zal zijn, dat $b' = 4m - \frac{R}{C}$ tot ongeveer $b' = m_\infty$ zal worden, waarin m_∞ het volume der moleculen met hun onmiddellijke invloedssfeer (zie § 1) voorstelt — in overeenstemming met de theorie der energieopname en overbrenging door het intermoleculaire medium (zie eveneens § 1).

Wil men een analogiebeeld: De oude schietbanen-theorie der rechtlijnige beweging der botsende moleculen verhoudt zich tot de gewijzigde theorie, waarin de tijdelijke onderlinge beïnvloeding der moleculen wordt beschouwd welke bij iedere botsing zal plaats hebben, of (wat op hetzelfde neerkomt) tot de mediumtheorie — als de beschouwing van de lichtwerking van een lichtstraal, nadat deze een nauwe opening is gepasseerd — zonder daarbij de buiging in aanmerking te nemen, zoodat slechts dat gedeelte der ruimte achter de opening door de lichtwerking zou worden aangedaan hetwelk in de richting van den straal valt — zich verhoudt tot de volledige beschouwing van de lichtwerking *met* inachtneming der diffractie, waarbij dus de *geheele* ruimte achter de opening de lichtwerking ondervindt, en waarvan men de intensiteitsverdeeling kan bepalen.

Aanhangsel. Volledige afleiding [1]) *van* (4).

Is er van 1 mol. een fractie x_2 tijdelijk tot dubbelmoleculen vereenigd, een fractie x_3 tot drievoudige mol., etc., dan heeft men derhalve:

[1]) Reeds in 1908 door mij afgeleid, doch nimmer gepubliceerd.

$n_1 = 1 - x_2 - x_3 \ldots$ enkele mol. ; $n_2 = {}^1/_2\, x_2$ dubbele ;
$n_3 = {}^1/_3\, x_3$ drievoudige ; etc.

Is verder algemeen:

$$b = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 + \ldots,$$

dan wordt dus:

$$b = (1 - x_2 - x_3 - \ldots)\, b_1 + {}^1/_2\, x_2\, b_2 + {}^1/_3\, x_3\, b_3 + \ldots,$$

of ook

$$b = b_1 - x_2 (b_1 - {}^1/_2\, b_2) - x_3 (b_1 - {}^1/_3\, b_3) - \ldots$$

Hierin stelt nu $b_1 - {}^1/_2\, b_2 = \Delta_2\, b$ de verandering van b voor, telkens wanneer een half dubbelmolecuul zich tot een enkel mol. dissocieert; $b_1 - {}^1/_3\, b_3 = \Delta_3\, b$ de verandering van b, wanneer een derde drievoudig molecuul zich tot een enkel mol. dissocieert; etc., zoodat men ook kan schrijven:

$$b = b_1 - x_2\, \Delta_2\, b - x_3\, \Delta_3\, b - \text{etc.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

Dat a tengevolge der associatie niet verandert, is bekend. Immers voor drie soorten moleculen bv. is

$$a = n_1{}^2 a_1 + n_2{}^2 a_2 + n_3{}^2 a_3 + 2 n_1 n_2 a_{12} + 2 n_1 n_3 a_{13} + 2 n_2 n_3 a_{23},$$

waarin $a_2 = 4 a_1$, $a_3 = 9 a_1$, $a_{12} = 2 a_1$, $a_{13} = 3 a_1$ en $a_{23} = 6 a_1$ is, zoodat wij verkrijgen:

$$a = n_1{}^2 a_1 + 4 n_2{}^2 a_1 + 9 n_3{}^2 a_1 + 4 n_1 n_2 a_1 + 6 n_1 n_3 a_1 + 12 n_2 n_3 a_1$$
$$= (n_1 + 2 n_2 + 3 n_3)^2 a_1 = a_1,$$

daar $n_1 + 2 n_2 + 3 n_3 = (1 - x_2 - x_3) + x_2 + x_3 = 1$ is.

Wij kunnen dus schrijven:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \theta RT, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\beta)$$

waarin b door (α) is gegeven, en (zie boven)

$$\theta = \Sigma n_1 = 1 - {}^1/_2\, x_2 - {}^2/_3\, x_3 - \text{etc.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\gamma)$$

is. Nu gelden voor het dissociatie-evenwicht der dubbele, driedubbele etc. moleculen resp. de volgende vergelijkingen (zie mijn reeds meermalen geciteerd Teylerstuk van 1908: Théorie générale de l'association etc., p. 5, en ook V. K. A. v. W. van 8 Juni 1911 (Vaste Toestand VII), formule (28)):

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{(1 - x_2 - x_3 - \ldots)^2}{{}^1/_2\, x_2\ \ \theta} = \dfrac{C_2\, T^{\gamma_2+1}\, e^{-q_2/RT}\, e^{-(p+a/v^2)2\Delta_2 b\,:\,RT}}{p + a/v^2} \\[2ex] \dfrac{(1 - x_2 - x_3 - \ldots)^3}{{}^1/_3\, x_3 \,.\, \theta^2} = \dfrac{C_3\, T^{\gamma_3+1}\, e^{-q_3/RT}\, e^{-(p+a/v^2)3\Delta_3 b\,:\,RT}}{(p + a/v^2)^2} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\},$$

of ook, met inachtneming der toestandsvergelijking (β):

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{(1-x_2-x_3-..)^2}{{}^1/_2\,x_2}=\dfrac{C_2}{R}\,T^{\gamma_2}\,e^{-q_2/RT}\,e^{-\theta\,.\,2\Delta_2 b\,:\,(v-b)}\,(v-b)\\[2ex] \dfrac{(1-x_2-x_3-...)^3}{{}^1/_3\,x_3}=\dfrac{C_3}{R^2}\,T^{\gamma_3}\,e^{-q_3/RT}\,e^{-\theta\,.\,3\Delta_3 b\,:\,(v-b)}\,(v-b)^2\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{array}\right\}, \quad . \quad (8)$$

waaarin C_1, C_2, etc. de dissociatiekonstanten resp. der dubbele, drievoudige, etc. moleculen zijn; γ_2, γ_3, enz. de door R gedeelde veranderingen der soortelijke warmte bij de dissociatie, nl. $\gamma_2 = (2k_1 - k_2) : R$, $\gamma_3 = (3k_1 - k_3) : R$, etc.; q_2, q_3, etc. de dissociatiewarmten (energie-veranderingen) $2(e_1)_0 - (e_2)_0$, $3(e_1)_0 - (e_3)_0$, etc.; $\Delta_2 b$, $\Delta_3 b$, etc. de reeds boven ingevoerde veranderingen van b, welke thans resp. met 2, 3, etc. moeten vermenigvuldigd worden, wijl bovenstaande vergelijkingen betrekking hebben op n-voudige mol. hoeveelheden, en niet op een enkele hoeveelheid.

In het eerste lid stonden de verhoudingen der mol. concentraties, nl.

$$\frac{c_1^{\,2}}{c_2}=\frac{(n_1:\Sigma n_1)^2}{n_2:\Sigma n_1}=\frac{n_1^{\,2}}{n_2\,.\,\theta}=\frac{(1-x_2-x_3-...)^2}{{}^1/_2 x_2\,.\,\theta},$$

$$\frac{c_1^{\,3}}{c_3}=\frac{(n_1:\Sigma n_1)^3}{n_3:\Sigma n_1}=\frac{n_1^{\,3}}{n_3\,.\,\theta^2}=\frac{(1-x_2-x_3-...)^3}{{}^1/_3 x_3\,.\,\theta^2},$$

etc. (voor Σn_1 is θ gezet).

Wat de dissociatiekonstanten C_2, C_3, etc. aangaat, zoo geldt daarvoor:

$$log\, C_2 = -\gamma_2 + \Delta_2\eta + (log\, R - 1),$$
$$log\, C_3 = -\gamma_3 + \Delta_3\eta + 2\,(log\, R - 1),$$

enz., waarin $\Delta_2\eta$, $\Delta_3\eta$ etc. de door R gedeelde veranderingen der entropiekonstante voorstellen, nl. $\Delta_2\eta = (2\,(\eta_1)_0 - (\eta_2)_0) : R$, $\Delta_3\eta = (3\,(\eta_1)_0 - (\eta_3)_0) : R$, etc.

Stellen wij nu alle grootheden γ en $q = 0$, wat bij schijnassociatie geoorloofd is (anders denkt men de daarop betrekking hebbende termen slechts in de dissociatiekonstanten opgenomen, bv. $C_2 T^{\gamma_2} T^{-q_2/RT} = C_2'$, etc.), dan wordt bij *groote* volumina, waar x_2, x_3, etc. *gering* zullen zijn:

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{1}{{}^1/_2\,x_2}=\dfrac{C_2}{R}\,e^{-\theta\,2\Delta_2 b\,:\,(v-b)}\,(v-b)\\[2ex] \dfrac{1}{{}^1/_3\,x_3}=\dfrac{C_3}{R^2}\,e^{-\theta.3\Delta_3 b\,:\,(v-b)}(v-b)^2\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{array}\right\},$$

of daar bij groote v ook $\Delta_2 b : (v-b)$, $\Delta_3 b : (v-b)$, etc. zeer klein zullen wezen, en v kan geschreven worden voor $v-b$:

$${}^1/_2 x_2 = \frac{R}{C_2}\frac{1}{v}\quad ;\quad {}^1/_3 x_3 = \frac{R^2}{C_3}\frac{1}{v^2};\quad \text{etc.,} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\varepsilon)$$

waarvan de eerste vergelijking met (2) van § 3 identiek is.

Verder ziet men nu, wat wij boven bij onze verkorte afleiding reeds dadelijk hebben gesteld, dat inderdaad bij zeer groot volume x_3, x_4, etc. tegenover x_2 mogen worden verwaarloosd, en dat wij dus met de beschouwing der *dubbele* moleculen kunnen volstaan, met verwaarloozing van de aantallen drie- en meervoudige moleculen.

Vergelijkt men nu weder de vergelijking (β) met $(p+{}^a/_{v^2})(v-b')=RT$ (deze laatste alzoo zonder inachtneming der schijnassociatie), dan is dus (zie ook (α) en (γ)):

$$v-b'=\frac{v-b}{\theta}=\frac{v-b_1+x_2\Delta_2 b+x_3\Delta_3 b+\ldots}{1-{}^1/_2x_2-{}^2/_3x_3-\ldots},$$

derhalve met verwaarloozing van x_3, etc. tegenover x_2:

$$v-b'=\frac{v-b_1-x_2\Delta_2 b}{1-{}^1/_2x_2}=v\left(1-\frac{b_1}{v}-x_2\frac{\Delta_2 b}{v}+{}^1/_2x_2\right),$$

of

$$v-b'=v-b_1-x_2\Delta_2 b+v\,.\,{}^1/_2x_2.$$

Hierin is nu de oneindig kleine grootheid $x_2\Delta_2 b$ (ook als $\Delta_2 b$ eindig is) te verwaarloozen tegen b_1 en de evenzeer eindige grootheid $v\,.\,{}^1/_2x_2$, en verkrijgt men:

$$b'=b_1-v\,.\,{}^1/_2x_2,$$

identiek met (3) van § 3. Voor $v\,.\,{}^1/_2x_2$ volgt dan uit (ε) weder de waarde $R:C_2$, en zijn de conclusies verder als in genoemde paragraaf.

Fontanivent sur Clarens, Mei—Juni 1914.

Natuurkunde. — De Heer H. A. Lorentz biedt eene mededeeling aan van den Heer G. J. Elias: „*De werking van magnetisatie der electroden op de electromotorische kracht.*"

(Mede aangeboden door den Heer Kamerlingh Onnes).

1. De vraag, in hoeverre magnetisatie der electroden van invloed is op de electromotorische kracht in een keten, waarin zich electrolyten bevinden, is reeds vaak onderzocht, zonder dat het mogelijk is, uit de resultaten dezer onderzoekingen tot een bepaald antwoord op deze vraag te komen. Zoo vond Gross [1]) in geconcentreerde oplossingen van ferrozonten geen bepaalde stroomrichting, terwijl in geconcentreerde oplossingen van ferrizouten de gemagnetiseerde electrode (beide electroden bestonden uit ijzer) de anode werd. Tot hetzelfde resultaat kwam Andrews [2]), die werkte met sterke zuren als electro-

1) Th. Gross. Sitz. Ber. d. kais. Ak. d. Wiss. **92**. Dec. 1885.
2) Andrews. Proc. Roy. Soc. **42** p. 459, 1887; **44** p. 152, 1888.

lyten. NICHOLS en FRANKLIN [1]) verkregen, ingeval een pool van eene gemagnetiseerde ijzeren staaf met den electrolyt, die uit eene oplossing van chroomzuur bestond, in aanraking was, resultaten, die met die van GROSS en ANDREWS overeenstemden. In dat geval nam de electromotorische kracht sterk toe met de magnetisatie, en bereikte in een veld van 20000 Gauss de waarde van ongeveer 68 millivolt. Was daarentegen de neutrale zône van de gemagnetiseerde staaf met den electrolyt in aanraking, dan was de zin der electromotorische kracht tegenovergesteld. ROWLAND en BELL [2]) vonden, dat de gemagnetiseerde electrode tot kathode wordt, bij gebruik van zuren, die het ijzer aantasten, als electrolyten. Tot hetzelfde resultaat komt SQUIER [3]), die salpeterzuur als electrolyt nam. De maximale electromotorische kracht bedroeg 36 millivolt, in een veld van 10000 Gauss; bij verdere versterking van het veld veranderde dit bedrag niet. Ook HURMUCESCU [4]) vond de electromotorische kracht in denzelfden zin, bij gebruik van verdund azijnzuur of oxaalzuur als electrolyt. In een veld van 7300 Gauss bedroeg de electromotorische kracht 14 millivolt. Ten slotte heeft BUCHERER [5]) zich met de vraag beziggehouden. Zijn resultaat is in zooverre volkomen negatief, dat hij bij neutrale oplossingen van ferrozouten in geval van magnetisatie der electrode in een veld van 1200 Gauss geen electromotorische kracht vindt, die de waarde van 10^{-5} Volt zou bereiken. Verder spreekt hij de meening uit, dat de door ROWLAND gevonden electromotorische krachten veroorzaakt zouden worden door mechanische evenwichtsverstoringen („Erschütterungen"), die het gevolg zouden zijn van het ontstaan van het magnetisch veld. Voorts vergelijkt BUCHERER de uitkomsten van HURMUCESCU met hetgeen theoretisch door DUHEM [6]) is afgeleid, en concludeert, dat daartusschen geen overeenstemming bestaat. DUHEM komt tot de formule

$$E = \frac{I^2 \cdot \lambda}{2d\ \varkappa} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

waarin I de magnetiseering van de electrode, λ het electrochemisch aequivalent van het ijzer, $\varkappa$ de susceptibiliteit en d de dichtheid er van voorstelt, terwijl de electromotorische kracht E positief wordt

[1]) E. L. NICHOLS en W. S FRANKLIN. Am. Journ. of Science **31** p. 272. 1886; **34** p. 419, 1887; **35** p. 290, 1888.

[2]) H. A. ROWLAND en L. BELL. Am. Journ. of Science. **36** p. 39, 1888.

[3]) G. O. SQUIER. Am. Journ. of Science. **45** p. 443, 1893.

[4]) HURMUCESCU. Eclair. Electr. Nr. 6 en 7, 1895.

[5]) A. H. BUCHERER. Wied. Ann. **58** p. 564, 1896; **59** p. 735, 1896; **61** p. 807, 1897

[6]). P. DUHEM. Ann. de la Fac. des Sciences de Toulouse. 1888—89. Wied. Ann. Beibl. **13** p. 101, 1889.

gerekend, wanneer de gemagnetiseerde electrode kathode is. Elimineeren we H_i, I en $\varkappa$ met behulp van de betrekkingen

$$B = H_i + 4\pi I \qquad B = \mu . H_i \qquad I = \varkappa . H_i$$

dan komt er in plaats van (1)

$$E = \frac{B^2 . \lambda}{8\pi d . \mu}\left(1 - \frac{1}{\mu}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Het is mij gebleken, dat, tengevolge van eene onjuiste uitdrukking voor de energie van het magnetisch veld, deze waarde voor E tennaastenbij μ maal te klein is, zoodat we bij benadering kunnen schrijven, aangezien μ eene groote waarde heeft

$$E = \frac{B^2 . \lambda}{8\pi . d} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

welke uitdrukking echter alleen geldt, wanneer de electrolyt eene neutrale ijzeroplossing is.

Wordt de proef zoo ingericht, dat B gelijk te stellen is aan de uitwendige veldsterkte H, dan zien we uit (3), dat de electromotorische kracht zou moeten toenemen met het vierkant der veldsterkte. Bij invoering van de waarden voor ijzer

$$\lambda = 29 \times 10^{-4} \text{ e.m.e.} \qquad d = 7.9$$

komt er voor

$$H = 10000 \textit{ Gauss} \qquad E = 1.46 \times 10^{-5} \textit{ Volt.}$$

Bij de proeven van BUCHERER bedroeg de veldsterkte 1200; had de inductie B dezelfde waarde gehad, dan zou de electromotorische kracht 2.1×10^{-7} Volt hebben bedragen. Aangezien dit bedrag veel geringer is dan de kleinste waarde, die BUCHERER meten kon (10^{-5} Volt), kan zijne negatieve uitkomst geacht worden niet in strijd te zijn met het theoretische resultaat.

De uitkomsten der andere onderzoekers, die werkten met zuren als electrolyten, zijn met de formule (3) in 't geheel niet in overeenstemming, zouden dat echter ook bezwaarlijk kunnen zijn, daar aan (3) de onderstelling eener neutrale ijzeroplossing ten grondslag ligt.

Aangezien het geval, dat de electrolyt eene verdunde oplossing van het electrodenmetaal, dat voor beide electroden als gelijk wordt aangenomen, is, het eenige is, dat voor exacte thermodynamische behandeling vatbaar is, zoo heb ik in hetgeen volgt voor dit geval de waarde van het potentiaalverschil berekend. Verder heb ik de uitkomsten van proeven medegedeeld, die ik hieromtrent deed.

2. Beschouwen [1]) we een willekeurig stelsel, waarin ook electrische

[1] De gedachtengang, die aan de hier gevolgde algemeene methode van behandeling ten grondslag ligt, werd mij door Prof. Dr. H. A. LORENTZ aan de hand gedaan, waarvoor ik hierbij mijnen welgemeenden dank wil betuigen.

stroomen en magnetische velden aanwezig kunnen zijn. Als veranderlijken in dit stelsel kiezen we de temperatuur T, verder een aantal meetkundige grootheden a_1, $a_2 \ldots$, en ten slotte de magnetische inductie $\mathfrak{B}$; is deze laatste overal bekend, dan is ook, behalve het magnetisch veld, de electrische stroom overal bepaald. De uitwendige krachten, die door het systeem worden uitgeoefend, zijn de aan de meetkundige grootheden beantwoordende krachtcomponenten $A_1, A_2 \ldots$, benevens de uitwendige electromotorische krachten $\mathfrak{E}_e$. Teneinde de JOULE'sche warmte buiten beschouwing te kunnen laten, zullen we aannemen, dat de geleiders, voorzoover er een stroom door gaat, geen weerstand bezitten. Verder zullen we aannemen, dat het stelsel geen energie verliest door electromagnetische straling, terwijl we verschuivingsstroomen uitsluiten.

Ondergaat het stelsel eene oneindig kleine virtueele variatie, dan vragen we eerst naar den arbeid, die door het stelsel op de omgeving is verricht. Zijn de variaties van de meetkundige grootheden δa_1, $\delta a_2 \ldots$, dan kan de hieraan beantwoordende arbeid uitgedrukt worden door

$$\delta W_1 = A_1 \,\delta a_1 + A_2 \,\delta a_2 + \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

Verder zullen de uitwendige electromotorische krachten per tijdseenheid een arbeid verrichten

$$-\frac{dW_2}{dt} = \int (\mathfrak{E}_e, \mathfrak{C}) \,.\, d\tau$$

waarin $\mathfrak{C}$ den electrischen stroom beteekent. De door het systeem verrichte arbeid bedraagt dus per tijdseenheid

$$\frac{dW_2}{dt} = -\int (\mathfrak{E}_e, \mathfrak{C}) \,.\, d\tau.$$

Hiervoor kunnen we schrijven

$$\frac{dW_2}{dt} = -\int (\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_e, \mathfrak{C}) \, d\tau + \int (\mathfrak{E}, \mathfrak{C}) \, d\tau,$$

waarin $\mathfrak{E}$ de electrische kracht voorstelt. Nu is in de geleiders

$$\mathfrak{C} = \sigma (\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_e).$$

Uit de onderstelling, dat in de geleiders σ oneindig groot zou zijn, volgt, dat hier $\mathfrak{E} + \mathfrak{E}_e = 0$ moet zijn, terwijl buiten de geleiders $\mathfrak{C} = 0$ is. Derhalve valt de eerste term in de uitdrukking voor $\frac{dW_2}{dt}$ weg. Maken we gebruik van de betrekking

$$\mathfrak{C} = c \; curl \; \mathfrak{H} \; ^{1})$$

dan komt er, na partiëele integratie,

[1]) Hier is het LORENTZ'sche systeem van eenheden gebezigd.

$$\frac{dW_2}{dt} = c\int(\mathfrak{H}, curl\,\mathfrak{E}) . d\tau + c\int[\mathfrak{H}, \mathfrak{E}]_N . d\tau.$$

De tweede term valt weg, wegens de onderstelling, dat er geen energie door straling het systeem verlaat. Tenslotte komt er dan met behulp van de betrekking

$$-c\,curl\,\mathfrak{E} = \frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial t},$$

$$\frac{dW_2}{dt} = -\int\left(\mathfrak{H}, \frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial t}\right) . d\tau.$$

Bedraagt de variatie van $\mathfrak{B}$ in den tijd dt $\delta\mathfrak{B}$, dan komt er

$$\delta W_2 = -\int(\mathfrak{H}, \delta\mathfrak{B}) . d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

De totale door het systeem verrichte arbeid bedraagt nu de som van (4) en (5),

$$\delta W = A_1\delta\alpha_1 + A_2\delta\alpha_2 + \ldots - \int(\mathfrak{H}, \delta\mathfrak{B}) \; d\tau \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Voeren we nu de vrije energie van het stelsel in, dan geldt hiervoor de bekende betrekking

$$\Psi = E - T . H$$

als E de inwendige energie, H de entropie voorstelt. Voor eene oneindig kleine variatie verkrijgen we hieruit

$$\delta\Psi = \delta E - T . \delta H - H . \delta T.$$

Verder is

$$T . \delta H = \delta Q = \delta E + \delta W,$$

waarin δQ de aan het systeem toegevoerde warmtehoeveelheid is. Onder gebruikmaking van (6) verkrijgen we hieruit

$$\delta\Psi = -A_1\delta\alpha_1 - A_2\delta\alpha_2 \ldots . + \int(\mathfrak{H}, \delta\mathfrak{B}) . d\tau - H . \delta T. \quad . \quad (7)$$

Laat het systeem in zekeren aanvangstoestand, waarin de veranderlijken $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ de waarden $\alpha_{10}, \alpha_{20} \ldots$ bezitten, terwijl $\mathfrak{B} = 0$ is, de vrije energie Ψ_0 hebben. In den magnetischen toestand, waarin $\mathfrak{B}$ overal eene zekere waarde zal hebben, terwijl de temperatuur en eene andere grootheid, b.v. de uitwendige druk, constant gebleven zijn, zullen de meetkundige veranderlijken andere waarden verkrijgen, die we met $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ zullen aanduiden. We kunnen nu dezen overgang in twee stappen laten geschieden. Eerst geven we, terwijl $\mathfrak{B} = 0$ blijft, aan de meetkundige veranderlijken de waarden $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$; dientengevolge zal de vrije energie toenemen met een bedrag $\Delta_0\Psi$.

Vervolgens kunnen we, terwijl $a_1, a_2 \ldots$ onveranderd blijven, de magnetische inductie $\mathfrak{B}$ van nul op de eindwaarde brengen; daarbij zal de vrije energie toenemen met $\Delta_M \Psi$. Hierdoor is dan de eindtoestand bereikt, waarbij de vrije energie zal bedragen

$$\Psi = \Psi_0 + \Delta_0 \Psi + \Delta_M \Psi \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

Volgens (7) zal nu zijn

$$\Delta_M \Psi = \iint (\mathfrak{H}, d\mathfrak{B}) \, . \, d\tau \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

3. Komen we thans terug op het boven beschouwde geval, waarbij twee electroden van hetzelfde metaal geplaatst zijn in de verdunde oplossing van een zout van dit metaal. De concentratie der oplossing kan op verschillende plaatsen verschillend zijn. We denken ons de keten gesloten door middel van een draad, die beide electroden verbindt. Laat de eene electrode zich in een magnetisch veld bevinden, tengevolge waarvan ze gemagnetiseerd is. We denken ons het magnetisch veld opgewekt door een electromagneet, waarvan de geleidingsdraden geen weerstand bezitten.

In den tweeden stroomkring, waarin de electrolyt zich bevindt, denken we ons in den sluitdraad eene electromotorische kracht $-E$ aangebracht, die evenwicht maakt met de eventueel tengevolge van de aanwezigheid van het magnetisch veld bestaande electromotorische kracht E; we zullen dien zin van omloop, die binnen den electrolyt naar de gemagnetiseerde electrode toe gericht is, als positief aannemen. Ook van dezen tweeden stroomkring zullen we aannemen, dat de weerstand nul bedraagt.

Dit geheele stelsel zullen we eene oneindig kleine variatie doen ondergaan. Laat deze variatie bestaan in den doorgang van eene oneindig kleine hoeveelheid electriciteit e door de tweede stroomketen, en wel in dien zin, die binnen den electrolyt naar de gemagnetiseerde electrode toe gericht is. We zullen verder aannemen, dat bij deze variatie de magnetische inductie in alle punten van het systeem onveranderd blijft. Verder nemen we aan, dat het oppervlak dat den tweeden stroomkring begrenst, niet van stand verandert.

In de eerste plaats zullen we den arbeid der uitwendige krachten beschouwen. Deze krachten bestaan uit: 1°. de electromotorische krachten in de eerste stroomketen (die van den electromagneet); 2°. de electromotorische kracht $-E$ in de tweede stroomketen; 3°. den uitwendigen druk p. Aangezien we ondersteld hebben, dat $\mathfrak{B}$ in alle punten van het systeem onveranderd blijft, zal de waarde van

$$\int \mathfrak{B}_N \, . \, d\sigma$$

die de inductievloeiing door den eersten stroomkring voorstelt, eveneens onveranderd blijven. Hieruit volgt dat er in deze keten geen electromotorische kracht werkzaam is, zoodat de arbeid dezer kracht nul bedraagt. De electromotorische kracht $-E$ in de tweede keten zal bij den doorgang van de electriciteitshoeveelheid e een arbeid verrichten, gelijk aan $-E.e$. Daar het geheele volume van de tweede stroomketen constant ondersteld is, zal de arbeid van den uitwendigen druk nul bedragen.

In het geheel is dus de door het systeem verrichte arbeid

$$\delta W = E.e \qquad (10)$$

Beschouwen we vervolgens de verandering der vrije energie van het systeem. Daartoe zullen we nagaan, welke de gevolgen zijn van den doorgang van de electriciteitshoeveelheid e door den electrolyt, in de richting van de niet-gemagnetiseerde electrode naar de gemagnetiseerde. De eerste zullen we de anode, de tweede de kathode noemen.

Stellen u en v de absolute waarden voor van de snelheden van kation en anion in de oplossing, dan is $n = \frac{v}{u+v}$ de grootheid, die Hittorf „Ueberführungszahl" van het kation heeft genoemd.

Van een stroom $\mathfrak{i}$ wordt het deel $n.\mathfrak{i}$ door het kation, het deel $(1-n).\mathfrak{i}$ door het anion gedragen. Per tijdseenheid zal dus het aantal gramaequivalenten van het kation in de eenheid van volume toenemen met

$$\frac{1}{\varepsilon}\, div\, (n.\mathfrak{i}) = \frac{1}{\varepsilon}(\ , \nabla n),$$

aangezien $div.\,\mathfrak{i} = 0$ is; ε stelt de lading voor van een éénwaardig gramion. Op dezelfde wijze zal het aantal gramaequivalenten van het anion per tijdseenheid met hetzelfde bedrag toenemen, zoodat de oplossing neutraal zal blijven. Is k de valentie van het molecule, en m het moleculair gewicht, dan zal de massa van het zout per tijdseenheid toenemen met

$$\frac{m}{k.\varepsilon}(\mathfrak{i}, \nabla n).$$

Gaat de hoeveelheid electriciteit e_1 door de eenheid van oppervlak en stelt $\mathfrak{i}_1$ den eenheidsvector voor in de richting van $\mathfrak{i}$, dan is de toeneming

$$dv = \frac{m.e_1}{k.\varepsilon}(\mathfrak{i}_1, \nabla n). \qquad (11)$$

In de volumeëlementen, die aan de oppervlakte liggen, zal per eenheid van oppervlak de toeneming der massa zout bedragen

$$dv = \frac{m \cdot e_1}{k \cdot \varepsilon} \cdot i_{N_1} \cdot n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

wanneer N de richting van de naar binnen gerichte normaal is. De totale hoeveelheid zout binnen de oplossing zal nu toenemen met

$$\int_V dv + \int_S dv = \frac{m}{k \cdot \varepsilon}\left[\int_V e_1 \cdot (i_1, \nabla n)\, d\tau + \int_S e_1 \cdot i_{N_1} \cdot n \cdot d\sigma\right] = 0,$$

wanneer we het theorema van GAUSS toepassen en gebruik maken van $div\, i = 0$. De hoeveelheid zout verandert dus niet. De eenige verandering bestaat daarin, dat de concentratie in de verschillende volumeëlementen gewijzigd is, terwijl er eene hoeveelheid van het electrodenmateriaal, beantwoordende aan de hoeveelheid electriciteit e, aan de anode opgelost, aan de kathode neergeslagen is.

We zullen nagaan, welke verandering de totale vrije energie van het systeem heeft ondergaan tengevolge van hetgeen er in den electrolyt heeft plaatsgegrepen. Boven vonden we voor de vrije energie de uitdrukking (8), terwijl voor het „magnetische" deel hiervan (9) geldt. Verder kozen we de variatie zoodanig, dat de magnetische inductie geen verandering onderging. In de eerste plaats hebben we nu in rekening te brengen, dat aan de anode een zeker volume ijzer door de oplossing is vervangen, terwijl aan de kathode de oplossing door ijzer is vervangen. Aan de electriciteitshoeveelheid e zal beantwoorden het volume ijzer $\frac{1}{d} \cdot \frac{a}{k_0} \cdot \frac{e}{\varepsilon}$, wanneer a het atoomgewicht, k_0 de valentie van het atoom, d de dichtheid van het ijzer voorstelt. Nemen we aan, dat aan de anode geen magnetisch veld aanwezig is, dan zal de vervanging van ijzer door ijzeroplossing aldaar geen wijziging in het magnetische deel van de vrije energie teweegbrengen. Aan de kathode evenwel zal deze vervanging in de uitdrukking (9) eene verandering tengevolge hebben, die bedraagt, wanneer μ_0 de permeabiliteit van de ijzeroplossing, μ die van het ijzer voorstelt,

$$\delta_1(\Delta_M \Psi) = -\frac{a \cdot e}{d \cdot k_0 \cdot \varepsilon}\left[\int_0^{\overline{B}} \frac{B}{\mu_0}\, dB - \int_0^{\overline{B}} \frac{B}{\mu}\, dB\right], \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

als B de absolute waarde van $\mathfrak{B}$ en $\overline{B}$ deze waarde aan de kathode beteekent. Wanneer we spreken van „aan de kathode" of „aan de anode", dan bedoelen we daarmede, dat we de waarde der beschouwde grootheid moeten nemen aan een vlak, dat op een zeer kleinen afstand van de kathode resp. de anode verwijderd is, zulks ter vermijding van de moeilijkheden, die de zich in de grenslaag afspelende

verschijnselen zouden kunnen veroorzaken; verderop zullen we deze quaestie nader beschouwen. Wegens de kleinheid van het beschouwde volume mogen we aannemen, dat de waarde van B overal binnen dit volume dezelfde is. Stellen we $\mu_0 = 1 + 4\pi\varkappa_0$, waarin $\varkappa_0$, de susceptibiliteit per eenheid van volume, als eene kleine grootheid is te beschouwen, dan komt er tennaastenbij

$$\delta_1(\Delta_M \Psi) = -\frac{a \,.\, e}{d \,.\, k_0 \,.\, \varepsilon}\left[\frac{\overline{B}^2}{2}(1 - 4\pi\overline{\varkappa}_0) - \int_0^{\overline{B}} \frac{B}{\mu} dB\right], \quad . \quad . \quad (14)$$

als $\overline{\varkappa}_0$ de susceptibiliteit aan de kathode voorstelt. Nemen we voor het ijzer μ als zeer groot aan, zoodat $\frac{1}{\mu}$ t. o. v. de eenheid te verwaarloozen is, en vervangen we $\overline{B}$ door $\overline{H}$, de absolute waarde van de veldsterkte in lucht aan de kathode, dan komt er

$$\delta_1(\Delta_M \Psi) = -\frac{a \,.\, e}{d \,.\, k_0 \,.\, \varepsilon} \frac{\overline{H}^2}{2}(1 - 4\pi\overline{\varkappa}_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Ook kunnen we in plaats van (13) schrijven, wanneer we de betrekking bezigen

$$B\left(1 - \frac{1}{\mu}\right) = 4\pi\, I,$$

waarin I de absolute waarde van de magneetiseering is,

$$\delta_1(\Delta_M \Psi) = -\frac{4\pi \,.\, a \,.\, e}{d \,.\, k_0 \,.\, \varepsilon} \,.\, \int_0^{\overline{B}} (I - I_0)\, dB. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Vervolgens moeten we de concentratieveranderingen in de verschillende volumeëlementen van den electrolyt in rekening brengen. Voeren we de concentratie c in als het aantal grammoleculen der opgeloste stof per eenheid van massa der oplossing, dan wordt deze door den doorgang der electriciteitshoeveelheid e gewijzigd. Is de dichtheid van den electrolyt ϱ, dan zal de variatie der dichtheid van een volume ω bedragen, wanneer dit volume onveranderd blijft,

$$\delta\varrho = \frac{\delta v}{\omega} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

waarin δv door (11) en (12) gegeven is. Met behulp hiervan vinden we gemakkelijk voor de concentratieverandering

$$\delta c = \delta v \frac{1 - mc}{m . \omega . \varrho} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Nu geldt zeer tennaastenbij voor verdunde oplossingen

$$\varkappa_0 = \chi \,.\, m \,.\, \varrho \,.\, c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

waarin χ de z.g. absolute specifieke susceptibiliteit per volumeëenheid

is, die als onafhankelijk van ϱ wordt beschouwd [1]). We verkrijgen hieruit met behulp van (17) en (18)

$$\delta \varkappa_0 = \frac{\chi}{\omega} \, . \, \delta v \, .$$

Dit geeft ons dan, aangezien $\varkappa_0$ als klein te beschouwen is,

$$\delta \int_0^B \mathfrak{H} \, . \, d\mathfrak{B} = - 2\pi \, B^2 \, . \, \frac{\chi}{\omega} \, . \, \delta v \, .$$

Wanneer we deze uitdrukking vermenigvuldigen met het volume-element ω, voorts de waarde van δv uit (11) en (12) invoeren, en over het geheele volume der oplossing integreeren, komt er

$$\delta_2 \left(\triangle_M \Psi \right) = - \frac{2\pi\chi . m}{k . \varepsilon} \int_V B^2 \, . \, e_1 \, . \, (\mathfrak{i}_1 \, , \nabla n) \, . \, d\tau - \frac{2\pi\chi . m}{k . \varepsilon} \int_S B^2 \, . \, e_1 \, \mathfrak{i}_{N_1} \, . \, n \, . \, d\sigma \, .$$

Nemen we aan, dat n constant is, hetgeen wel geoorloofd is, gegeven de relatieve kleinheid van dezen term, onderstellen we verder, dat aan de anode $B = 0$, aan de kathode in lucht $B = \overline{H}$, dan verkrijgen we

$$\delta_2 \left(\triangle_M \Psi \right) = \frac{2\pi m . \chi . e . n}{k . \varepsilon} \, . \, \overline{H}^2 \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

aangezien voor de kathode geldt

$$- \int e_1 \, . \, \mathfrak{i}_{N_1} \, . \, d\sigma = e \, .$$

4. Vervolgens moeten we de verandering van het „niet-magnetische" deel der vrije energie beschouwen; aan de veranderlijken moeten daarin de waarden worden toegekend, die ze in het magnetisch veld zullen hebben, zooals we vroeger zagen.

De eenige verandering, die hieronder begrepen is, is de concentratieverandering van de oplossing. Is de vrije energie van de massa-eenheid hiervan ψ, dan is die van het volume oplossing ω van dichtheid ϱ

$$d \Psi_1 = \varrho \, . \, \omega \, . \, \psi \, ,$$

wanneer Ψ_1 de vrije energie der oplossing is. De variatie hiervan zal bedragen, wanneer we gebruik maken van (17) en (18), en verder van de betrekking

$$\frac{\partial \psi}{\partial v} = - p \, , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

die uit (7) volgt,

[1]) De betrekking (19) geldt natuurlijk alleen, zoolang de specifieke magnetische eigenschappen onafhankelijk zijn van de concentratie.

$$\delta d\,\Psi_1 = \delta v \left[\psi + \frac{p}{\varrho} + \frac{\partial\psi}{\partial c}\,\frac{1-mc}{m}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Voor de vrije energie der oplossing per eenheid van massa zullen we de bekende uitdrukking bezigen

$$\psi = \psi_0 + \alpha c + \beta c^2 + \ldots\ . + RTc\,log\,c\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

waarin ψ_0 de vrije energie voor $c = 0$ beteekent.

Hierin moeten we aan de veranderlijken c en v de waarden geven, die ze in het magnetisch veld in den evenwichtstoestand bezitten, teneinde het potentiaalverschil in den evenwichtstoestand te verkrijgen.

Andererzijds kunnen we ons echter ook voorstellen, dat er in de verschillende volumeëlementen van de oplossing verschillende concentraties blijvend kunnen bestaan, zoodanig, dat er door het magnetisch veld hierin geen verandering kan worden gebracht. We zullen zoodoende het potentiaalverschil tusschen de electroden verkrijgen bij willekeurige verdeeling der concentratie. De gemaakte onderstelling is eene fictie, te meer, waar we ook den weerstand gelijk nul hebben aangenomen; in het algemeen toch zal, naarmate de weerstand afneemt, tevens de diffusiesnelheid toenemen, waarmede blijvende concentratieverschillen in tegenspraak zijn. Echter moet deze onderstelling bij dergelijke problemen steeds gemaakt worden, teneinde de wetten van de omkeerbare processen te kunnen toepassen, vandaar, dat we ze ook hier maken.

Met behulp van (23) verkrijgen we uit (22)

$$\delta d\,\Psi_1 = \delta v \left[\psi_0 + \frac{p}{\varrho} + \frac{RT}{m}(1 + log\,c) - RTc + \frac{\alpha}{m}\right].$$

Wanneer we hier de uitdrukkingen (11) en (12) bezigen en over het geheele volume der oplossing integreeren, komt er

$$\delta \Psi_1 = \frac{m}{k.\varepsilon}\int\limits_V e_1\,.\,(\mathrm{i}_1\,,\nabla n)\,.\left[\psi_0 + \frac{p}{\varrho} + \frac{RT}{m}(1 + log\,c) - RTc + \frac{\alpha}{m}\right].\,d\tau +$$

$$+ \frac{m}{k.\varepsilon}\int\limits_S \epsilon_1\,.\,\mathrm{i}_{N_1}\,.\,n\,.\left[\psi_0 + \frac{p}{\varrho} + \frac{RT}{m}(1 + log\,c) - RTc + \frac{\alpha}{m}\right].\,d\sigma\,.$$

Wanneer we weer n als constant aannemen, verkrijgen we

$$\delta \Psi_1 = \frac{m\,.\,n}{k}\,.\,\frac{e}{\varepsilon}\left[\psi_{01} - \psi_{02} + p\left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2}\right) + \frac{RT}{m}\,log\,\frac{c_1}{c_2} - RT\,(c_1 - c_2)\right],$$

wanneer we de op de anode betrekking hebbende grootheden met den index 1 aanduiden, en die welke op de kathode betrekking hebben, met den index 2.

Verder kunnen we schrijven

$$\psi_{02} = \psi_{01} + (v_2 - v_1)\,\frac{\partial \psi_{01}}{\partial v},$$

of wel, aangezien

$$\frac{\partial \psi_{01}}{\partial v} = -p,$$

$$\psi_{02} = \psi_{01} + p\left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2}\right).$$

We houden dan ten slotte over

$$\delta \Psi_1 = \frac{m.n}{k} \cdot \frac{e}{\varepsilon} \cdot RT \cdot \left[\frac{1}{m}\, log\, \frac{c_1}{c_2} - (c_1 - c_2)\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Uit de bekende stelling voor de vrije energie

$$\delta \Psi + \delta W = 0$$

verkrijgen we nu met behulp van (10), (16), (20) en (24)

$$\left.\begin{array}{l} E = \dfrac{4\pi \cdot \lambda}{d} \displaystyle\int_0^{\overline{B}} (I - I_0)\, dB - \dfrac{2\pi m \cdot \chi \cdot n}{k \cdot \varepsilon} \cdot \overline{H}^2 - \\ \qquad - \dfrac{m \cdot n}{k \cdot \varepsilon} \cdot RT \cdot \left[\dfrac{1}{m}\, log\, \dfrac{c_1}{c_1} - (c_1 - c_2)\right] \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (25)$$

waarin λ het electrochemisch aequivalent van ijzer is.

Het potentiaalverschil bestaat derhalve uit twee deelen, nl. één deel (de eerste twee termen), dat afhangt van het magnetisch veld, en een tweede deel, dat afhangt van de concentraties aan de electroden. Van het eerste deel zal de tweede term met de uitwendige veldsterkte quadratisch toenemen, de eerste term insgelijks bij kleine veldsterkten, waar we (16) door (15) mogen vervangen; bij groote veldsterkten echter zal I de verzadigingswaarde bereiken, zoodat dan deze term — die intusschen verre overweegt boven de andere „magnetische" termen — slechts nagenoeg lineair met de uitwendige veldsterkte zal toenemen. De zin van de door den eersten term bepaalde electromotorische kracht is binnen de oplossing gericht vanaf de niet-gemagnetiseerde naar de gemagnetiseerde electrode. Het tweede deel der uitdrukking wordt gelijk nul voor $c_1 = c_2$; bij verwaarloozing van de contractie, die de oplossing bij concentratie ondergaat, komt deze uitdrukking overeen met het door HELMHOLTZ[1]) berekende potentiaalverschil tusschen twee electroden, die zich in oplossingen van verschillende concentraties bevinden.

Nemen we aan, dat $c_1 = c_2$, en verwaarloozen we de termen, die van de susceptibiliteit der oplossing afhangen, dan geldt voor niet

[1]) H. HELMHOLTZ. Wied. Ann. 3 p. 201, 1878.

te groote veldsterkten (waarbij μ nog als zeer groot is te beschouwen)

$$E = \frac{\lambda \cdot H^2}{2d} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (26)$$

Bezigen we electromagnetische eenheden, dan wordt dit

$$E = \frac{\lambda \cdot H^2}{8\pi \cdot d},$$

hetgeen met (3) overeenkomt.

We hebben, teneinde onze beschouwingen te vereenvoudigen, afgezien van de overgangslagen tusschen ijzer en electrolyt; hierin toch zullen zich verschijnselen afspelen, die niet in bijzonderheden kunnen worden nagegaan. Er blijft ons nu over, te bewijzen, dat bij de berekening der vrije energie de invloed dezer overgangslagen mag worden verwaarloosd. Daartoe is het noodzakelijk, aan te nemen, dat de dikte dezer overgangslagen van de orde l is, als l eene zóó kleine grootheid voorstelt, dat we mogen aannemen dat binnen de dikte l de vloeistof met de electrode in evenwicht is. We zullen voorts de grenzen dezer overgangslagen eenerzijds binnen het ijzer, andererzijds binnen de oplossing aannemen. De hoeveelheid electriciteit e, die we door de oplossing hebben laten gaan, zij van de orde ξ; hetzelfde zal het geval zijn met de dikte van de ijzerlaag, die aan de anode opgelost, aan de kathode neergeslagen is. Deze ijzerlaag zal dus oneindig dun zijn t. o. v. de dikte der overgangslaag, en er geheel binnen vallen.

De verandering van het „magnetische deel" der vrije energie, die het gevolg is van de verplaatsing van het ijzer en de opgeloste stof, hebben we reeds in rekening gebracht. Thans hebben we alleen nog maar rekening te houden met de verandering van den toestand der overgangslagen, die het gevolg is van de overbrenging van ijzer en opgeloste stof. De in de overgangslagen toegevoerde resp. afgevoerde hoeveelheid opgeloste stof is van de orde ξ, evenals de electriciteitshoeveelheid e. Aangezien het volume der overgangslagen van de orde l is, zal de toestandsverandering binnen deze lagen van de orde $\frac{\xi}{l}$ zijn. Nu bestond er evenwicht in de overgangslagen vóór de variatie; derhalve zal aan eene toestandsverandering van de orde $\frac{\xi}{l}$ eene variatie der vrije energie per eenheid van massa van de orde $\left(\frac{\xi}{l}\right)^2$ beantwoorden (de uitwendige arbeid is nul). De variatie der geheele vrije energie der overgangslagen zal dus van de orde $\frac{\xi^2}{l}$ zijn.

We zien derhalve, dat deze variatie verwaarloosd mag worden t. o. v. de overige variaties der vrije energie, die van de orde ξ zijn.

5. Thans zullen we nog nagaan, welke de evenwichtsconcentratie in het magnetisch veld zal zijn, d. w. z. die concentratie, die ten slotte zal bestaan, nadat tusschen de verschillende volumeëlementen de diffusie werkzaam is geweest. Daartoe beschouwen we eene oneindig kleine variatie van de totale vrije energie Ψ van het systeem. Deze kiezen we zoodanig, dat alle deelen van het systeem, met uitzondering van de oplossing, ongevariëerd blijven; bovendien laten we de magnetische inductie $\mathfrak{B}$ ongevariëerd. We kunnen ons dus beperken tot de variatie van Ψ_1, de vrije energie der oplossing in den magnetischen toestand. Voor deze vrije energie geldt de uitdrukking volgens (8) en (9)

$$\Psi_1 = \int \left[\varrho \cdot \psi + \int \mathfrak{H} \cdot d\mathfrak{B} \right] d\tau,$$

wanneer we voor ψ de uitdrukking (23) bezigen.

Aangezien de susceptibiliteit als klein is te beschouwen, kunnen we hiervoor zetten

$$\Psi_1 = \int \left[\varrho \cdot \psi + \frac{B^2}{2} (1 - 4\pi \varkappa_0) \right] d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

We zullen nu de variatie laten bestaan in eene verandering van de concentratie, gepaard gaande met eene verandering van het specifiek volume; daarbij laten we het volume van ieder volume-element ongevariëerd, zoodat de uitwendige arbeid gelijk nul is. Het verband tusschen concentratie- en volumevariatie verkrijgen we door uit (17) en (18) δv te elimineeren, waardoor er komt

$$\delta c = \delta \varrho \cdot \frac{1 - mc}{m\varrho} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Uit (27) verkrijgen we nu, wanneer we in 't oog houden, dat B onveranderd blijft,

$$\delta \Psi_1 = \int [\varrho \cdot \delta\psi + \psi \cdot \delta\varrho - 2\pi B^2 \delta\varkappa_0] \, d\tau.$$

Onder gebruikmaking van (19), (21) en (28) verkrijgen we hieruit, wanneer we de stelling van de vrije energie toepassen

$$\int \left[\frac{p}{\varrho} + \psi + \frac{1 - mc}{m} \frac{\partial \psi}{\partial c} - 2\pi B^2 \cdot \chi \right] \cdot \delta\varrho \cdot d\tau = 0$$

Verder bestaat de betrekking

$$\int \varrho \cdot d\tau = M,$$

de totale massa, waaruit volgt

$$\int d\varrho \, . \, d\tau = 0.$$

Uit beide betrekkingen volgt

$$\frac{p}{\varrho} + \psi + \frac{1 - mc}{m} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial c} - 2\pi B^2 \, . \, \chi = const. \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

als evenwichtsvoorwaarde voor de oplossing in het magnetisch veld. Hiervoor kunnen we, evenals boven in de uitdrukkingen (22), zetten

$$\psi_0 + \frac{p}{\varrho} + \frac{RT}{m}(1 + log\, c) - RTc + \frac{a}{m} - 2\pi B^2 \, . \, \chi = const.,$$

waaruit volgt, aangezien aan de anode $B = 0$, aan de kathode $B = \overline{H}$, evenals boven bij (24)

$$\frac{RT}{m} log \frac{c_2}{c_1} - RT\,(c_2 - c_1) = 2\pi\chi \, . \, \overline{H}^2 \, ^{1)} \, . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Wanneer we dit invoeren in (25), verkrijgen we voor het potentiaalverschil in den evenwichtstoestand waarbij ook de oplossing in evenwicht verkeert,

$$E = \frac{4\pi \, . \, \lambda}{d} \int_0^{\overline{B}} (I - I_0)\, dB \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

6. Teneinde het verkregen resultaat aan de waarneming te toetsen, nam ik een aantal proeven, in de eerste plaats met ijzer. Het hiervoor gebezigde ijzer was electrolytisch ijzer, dat Prof. FRANZ FISCHER te *Charlottenburg* zoo vriendelijk was, mij te verstrekken. De gemagnetiseerde electrode bestond uit een cirkelvormig plaatje, dat even groot was als het poolvlakje van den electromagneet, en was onwrikbaar hierop bevestigd, waarbij een glazen plaatje als isolatie diende. De andere electrode bevond zich buiten het veld. De concentratie der gebezigde oplossing van ferrosulfaat bedroeg doorgaans 5%. De hiermede verkregen uitkomsten kan ik als volgt samenvatten. Bij het aanzetten van het magnetisch veld verkreeg ik steeds een stroom in den zin, zooals de theorie verlangt. De grootte van het verkregen effect week echter zeer af van de theoretische waarde; de gemeten potentiaalverschillen waren n.l. tusschen de veldsterkten 0 en ongeveer 20000 Gauss 10 à 20 maal zoo groot als de formule zou opleveren. Aanvankelijk was het verloop tennaastenbij quadratisch met de veldsterkte, terwijl het effect bij omstreeks 16000 Gauss eene waarde bereikte van 6.3×10^{-4} Volt, die bij verdere versterking van het

[1]) Bij verwaarloozing van de contractie, die de oplossing bij concentratie ondergaat, komt deze uitkomst overeen met het resultaat, door VOIGT afgeleid (Gött. Nachr. Math. phys. Kl. 1910 p. 545).

veld niet veranderde. Waren de gebezigde oplossingen neutraal, dan bleef het effect na het aanzetten van het veld vrijwel constant. Daarentegen had bij zure oplossingen (die slechts zeer weinig vrij zuur bevatten) spoedig eene vermindering en omkeering van het effect plaats, totdat eene waarde bereikt werd, nagenoeg tien maal zoo groot als het eerste effect direct na de aanzetting van het veld. Eigenaardig is het, dat ROWLAND en BELL ook steeds eene dergelijke omkeering vonden, terwijl SQUIER vond, dat boven zekere veldsterkte het effect niet meer toenam, in overeenstemming met hetgeen ik waarnam. Een ander verschijnsel, dat ik geregeld opmerkte, was de vergrooting van den weerstand der oplossing, naarmate deze zich langer in de buis bevond. Ten slotte kan deze weerstand eene waarde bereiken van eenige honderdduizenden ohm.

Ook nam ik proeven met nikkel. Daarbij waren de electroden van z.g. „Reinnickel" van de firma KAHLBAUM, terwijl als electrolyt meestal eene $5^0/_0$-oplossing van nikkelsulfaat werd gebezigd. Hierbij werd echter geen effect met zekerheid waargenomen, zoolang de oplossing neutraal was. Waarschijnlijk was er een effect aanwezig in den door de theorie verlangden zin, doch nagenoeg vijf maal kleiner dan bij ijzer, hetgeen derhalve beter met de theorie zou overeenstemmen. Zekerheid hieromtrent kon echter niet verkregen worden, daar de weerstand der oplossing zeer spoedig verbazend groot werd, tot zelfs meer dan $10^6\ \Omega$; bovendien was de nulstand zeer veranderlijk, veel sterker dan bij ijzer het geval was. Eigenaardig is het, dat de groote weerstand alleen bestond voor zeer kleine electromotorische krachten; bedroeg de laatste daarentegen enkele volts, dan werd de weerstand slechts enkele duizenden ohm. Bij met zwavelzuur sterk aangezuurde oplossingen van nikkelsulfaat was geen ander effect aanwezig dan in neutrale oplossingen; van eene omkeering was hier geen sprake.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan: „*De breedte van spectraallijnen.*"

§ 1. De eenvoudigste onderstelling ter verklaring van de absorptie van het licht is de welbekende dat de molekulen electronen bevatten, die door de invallende stralen tot meetrillen worden gebracht en bij hunne beweging een weerstand ondervinden. Stelt men zich voor dat een electron door een quasi-elastische kracht naar zijn evenwichtsstand wordt gedreven en dat de weerstand evenredig met de snelheid is, dan wordt de trilling bepaald door de vergelijking

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -f\mathbf{r} - g\dot{\mathbf{r}} + \mathrm{e}\mathbf{E} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

in welke de vector $\mathbf{r}$ de uitwijking uit den evenwichtsstand voorstelt, en $\mathbf{E}$ de electrische kracht in den lichtbundel is. Met m en e zijn de massa en de lading aangegeven, terwijl f en g de constanten van de quasi-elastische kracht en den weerstand zijn.

De theorie wordt verder het eenvoudigst voor een gasvormig lichaam van niet te groote dichtheid; daartoe zal ik mij hier bepalen. Zijn er een aantal groepen van electronen, zoodat die welke tot dezelfde groep behooren, onderling gelijk zijn en onder gelijke omstandigheden verkeeren, dan kan men voor het electrisch moment per volume-eenheid schrijven

$$\mathbf{P} = \Sigma N \mathrm{e}\,\mathbf{r}, \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

als het somteeken op de verschillende groepen betrekking heeft, en voor elke groep N het aantal electronen per volume-eenheid is. De diëlectrische verplaatsing wordt bepaald door

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

en men heeft bovendien de algemeene vergelijkingen

$$rot\,\mathbf{H} = \frac{1}{c}\dot{\mathbf{D}},$$

$$rot\,\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{H}}.$$

($\mathbf{H}$ magnetische kracht, c snelheid van het licht in den aether).

Wij werken op de gebruikelijke wijze met complexe grootheden. Is n de frequentie van het licht, dan komt in alle veranderlijke grootheden de factor

$$e^{int}$$

voor, en men vindt uit (1) en (2) als men de eigen frequentie der electronen

$$n_0 = \sqrt{\frac{f}{m}}$$

invoert,

$$\mathbf{P} = \Sigma \frac{N\mathrm{e}^2}{m(n_0^2 - n^2) + ing}\,\mathbf{E}.$$

Een lichtbundel die zich in de richting der x-as voortplant, kan worden voorgesteld door uitdrukkingen voor $\mathbf{E}$, $\mathbf{D}$ en $\mathbf{H}$ met den factor

$$e^{in\left(t - \frac{(\mu)x}{c}\right)},$$

waarin (μ) de zoogenaamde „complexe brekingsindex" is. Voor deze grootheid volgt uit bovenstaande vergelijkingen

$$(\mu)^2 = 1 + \Sigma \frac{N\mathrm{e}^2}{m(n_0^2 - n^2) + ing} \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

§ 2. Stelt men

$$(\mu) = \mu - \frac{ich}{n}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

dan is μ de reëele brekingsindex, en h de absorptie-index. De beteekenis van dezen laatsten is, dat bij voortplanting over een afstand δ de intensiteit van een lichtbundel in reden van 1 tot

$$e^{-2h\delta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

afneemt.

Uit (3) kunnen voor elke frequentie n van den lichtbundel μ en h bepaald worden.

Liggen de waarden die n_0 voor de verschillende electronengroepen heeft, ver genoeg uiteen, dan zijn er een aantal van elkaar gescheiden absorptiemaxima; men kan dan de verschijnselen die zich bij een daarvan voordoen met voldoende benadering behandelen door te doen alsof er slechts één groep van deeltjes was.

Uit de betrekking

$$(\mu)^2 = 1 + \frac{N\mathrm{e}^2}{m(n_0^{\,2} - n^2) + ing}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin (3) dan overgaat, vindt men de volgende waarden voor het geval $n = n_0$, d. w. z. voor het maximum der absorptie; ter bekorting is

$$\frac{N\mathrm{e}^2}{n_0 g} = a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

gesteld.

$$(\mu_0)^2 = 1 - i\,a,$$

$$2\mu_0^{\,2} = \sqrt{1 + a^2} + 1,$$

$$2\frac{c^2 h_0^{\,2}}{n_0^{\,2}} = \sqrt{1 + a^2} - 1.$$

Uit de laatste vergelijking blijkt dat h_0 des te grooter waarde heeft, naarmate de weerstandscoëfficient g kleiner is; geringe weerstanden geven tot een sterke maximale absorptie aanleiding. Wij kunnen, wat dit punt betreft, twee uiterste gevallen onderscheiden; nl. dat a veel grooter en dat a aanmerkelijk kleiner dan de eenheid is. In het eerste geval is bij benadering

$$\frac{ch_0}{n_0} = \sqrt{\tfrac{1}{2}\,a}$$

en in het tweede

$$\frac{ch_0}{n_0} = \tfrac{1}{2}a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Schrijven wij λ_0 voor de golflengte in den aether, die aan n_0 be-

antwoordt, dan is

$$\frac{ch_0}{n_0} = \frac{h_0 \lambda_0}{2\pi}$$

en daar blijkens (5)

$$e^{-2h_0\lambda_0} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

de verzwakking der intensiteit op een afstand van één golflengte bepaalt, vindt men dat deze zeer aanmerkelijk zal zijn als $a >> 1$ is, en zeer gering voor $a << 1$.

§ 3. Ook over de breedte van den absorptieband kan de vergelijking (6) ons uitsluitsel geven. Verwijdert zich nl. n van n_0, naar de eene of de andere zijde, dan krijgt de term $m(n_0^2-n^2)$ steeds meer invloed tegenover $i\,n\,g$; is hij eenige malen grooter dan ng geworden, dan is de absorptie-index aanmerkelijk kleiner dan h_0. Daar nu de verhouding van $m(n_0^2-n^2)$ tot ng van dezelfde orde van grootte is als die van $2mn_0(n-n_0)$ tot $n_0 g$, mogen wij wel zeggen dat voor

$$n - n_0 = \pm s \, . \frac{g}{2m}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10)$$

waarin s een matig getal is, de absorptie veel minder bedraagt dan voor $n = n_0$. De absolute waarde van (10) geeft dus eenig denkbeeld van de halve breedte van den absorptieband. Men ziet dat de band des te smaller is naarmate de weerstandscoëfficient kleiner waarde heeft. Een sterke maximale absorptie gaat met een geringe breedte samen, terwijl men bij een breeden band een geringere maximale absorptie zal vinden.

Ligt n zoo ver van n_0, dat $i\,n\,g$ tegenover $m(n_0^2-n^2)$ als zeer klein beschouwd mag worden, dan kan men voor (6) schrijven

$$(\mu)^2 = 1 + \frac{N\mathrm{e}^2}{m(n_0^2-n^2)} - \frac{i\,N\,n\,\mathrm{e}^2 g}{m^2(n_0^2-n^2)^2}.$$

Hieruit volgt bij benadering, als wij onderstellen dat het reëele gedeelte in het tweede lid positief, en veel grooter dan de met i vermenigvuldigde grootheid is,

$$\mu^2 = 1 + \frac{N\mathrm{e}^2}{m(n_0^2-n^2)},$$

$$h = \frac{N\mathrm{e}^2 n^2}{2\mu c m^2 (n_0^2-n^2)^2}\, g.$$

De laatste uitkomst doet zien dat, in tegenstelling met de maximale absorptie, die, welke op vrij grooten afstand van het maximum

bestaat, des te sterker is naarmate de weerstandscoëfficient een grooter waarde heeft.

Is g zoo groot dat $a << 1$ is, dan worden de vergelijkingen eenvoudiger. Men mag dan steeds in plaats van (6) schrijven

$$(\mu) = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{N\mathrm{e}^2}{m(n_0{}^2 - n^2) + i n g}$$

en hieruit volgt door vergelijking met (4)

$$\mu = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{N\mathrm{e}^2 m(n_0{}^2 - n^2)}{m^2(n^2 - n_0{}^2)^2 + n^2 g^2},$$

$$h = \frac{1}{2c} \cdot \frac{N\mathrm{e}^2 n^2 g}{m^2(n^2 - n_0{}^2)^2 + n^2 g^2}.$$

Deze laatste vergelijking geeft voor $n = n_0$

$$h_0 = \frac{N\mathrm{e}^2}{2cg},$$

in overeenstemming met (8), en er blijkt uit dat nu op den door (10) bepaalden afstand van het maximum de absorptie-index $s^2 + 1$ maal kleiner dan h_0 is geworden.

§ 4. Het bovenstaande is sedert lang bekend, en ik heb het alleen in herinnering gebracht om er eenige verdere beschouwingen aan vast te knoopen. Daarbij zal ik mij tot lijnen in het zichtbare en het ultraviolette spectrum bepalen; er zijn goede gronden om aan te nemen dat men dan met trillingen van negatieve electronen te doen heeft.

Een groote moeilijkheid is nu hierin gelegen dat ons het mechanisme der absorptie nog zeer onbekend is. Het gevolg daarvan is dat men menige gevolgtrekking uit de medegedeelde formules slechts met voorbehoud kan aannemen. Toch kunnen naar het mij voorkomt enkele besluiten, althans met groote waarschijnlijkheid worden getrokken.

Eén oorzaak van een weerstand is bij een trillend electron in de uitstraling die er van uitgaat gelegen. De theorie leert dat het deeltje dientengevolge een kracht ondervindt die, als $\mathbf{v}$ de snelheid is, door

$$\frac{\mathrm{e}^2}{6\pi c^3} \ddot{\mathbf{v}}$$

kan worden voorgesteld. Bij enkelvoudige trillingen met de frequentie n kan men hiervoor schrijven

$$-\frac{\mathrm{e}^2 n^2}{6\pi c^3} \mathbf{v},$$

zoodat de kracht evenredig met en tegengesteld aan de snelheid blijkt te zijn. Bestaat alleen deze „stralingsweerstand", dan moeten wij

dus voor den coefficient g in de voorgaande formules de waarde

$$g_1 = \frac{e^2 n^2}{6\pi c^3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

invoeren. Substitueert men dit, tevens n door n_0 vervangende, in (7), dan vindt men

$$a = \frac{6\pi N c^3}{n_0^{\,3}} = \frac{3}{4\pi^2} N\lambda_0^{\,3}.$$

Nu stelt $N\lambda_0^{\,3}$ het aantal trillende electronen in een „kubieke golflengte" voor, welk getal in vele gevallen zeer groot zal zijn. Dan is ook a zeer groot, en zou men dus voor den lichtbundel van de frequentie n_0 tot een verzwakking besluiten, die reeds op een afstand van één golflengte aanmerkelijk is. Men vindt nl. voor den exponent in (9)

$$-2h_0\lambda_0 = -\sqrt{6N\lambda_0^{\,3}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Hierbij valt op te merken dat de verzwakking waarvan nu sprake is, niet aan eigenlijke „absorptie", d. w. z. aan omzetting der lichttrillingen in onregelmatige warmtebeweging, maar alleen aan de „verstrooiing" waartoe de uitstraling der trillende electronen aanleiding geeft, te wijten is. Men zou dan ook h in dit geval „extinctie-index" kunnen noemen.

Uit de waarde van g_1 volgt nu dat, zoo alleen de stralingsweerstand in het spel was, de donkere lijn in het spectrum zeer smal zou zijn.

Bepalen wij de halve breedte, door een frequentie-verschil aangegeven, met behulp van (10), dan vinden wij voor de geheele breedte, uitgedrukt als een golflengte-verschil

$$\Delta\lambda = s\,\frac{g_1}{m n_0}\,\lambda_0.$$

Van het bedrag hiervan krijgt men een aanschouwelijke voorstelling als men voor de (electromagnetische) massa van het electron de waarde

$$m = \frac{e^2}{6\pi c^2 R}$$

invoert, waarin R den straal van het electron voorstelt, Men vindt dan

$$\Delta\lambda = 2\pi\, sR.$$

Nu is

$$R = 1{,}25 \, . \, 10^{-13}\ \text{cm},$$

en dus wordt, als men $s = 10$ stelt,

$$\Delta\lambda = 12.10^{-12}\ \text{cm} = 0{,}0012\ \text{Å E.}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

wat inderdaad een zeer geringe breedte zou zijn.

Wij zullen intusschen weldra zien dat de uitkomsten (12) en (13) slechts een theoretische beteekenis hebben. Zij zouden alleen voor molekulen zonder translatiebeweging aan de waarneming kunnen beantwoorden. In werkelijkheid heeft de warmtebeweging der molekulen ten gevolge dat een „extinctielijn" veel breeder wordt dan door (13) wordt aangegeven, en in het midden veel minder sterk dan uit (12) zou volgen.

Wat den stralingsweerstand g_1 betreft, moet nog worden opgemerkt dat de verzwakking van een lichtbundel waartoe hij aanleiding geeft, wel is waar zeer snel afneemt, als de frequentie n zich van de frequentie n_0 verwijdert, maar dat zij bij dikke gaslagen toch nog op aanmerkelijken afstand van n_0 waarneembaar blijft. Men kan b.v. voor het geval dat de atmospherische lucht, voor welke n_0 in het ultraviolet ligt, door geel licht doorstraald wordt, de verzwakking die aan den coëfficient g_1 beantwoordt, berekenen, en komt dan juist tot de bekende formule van Rayleigh, die op bevredigende wijze door de waarneming bevestigd is.

§ 5. Daar de stralingsweerstand tot geen ware absorptie aanleiding geeft, moet men om deze te verklaren, naar iets anders omzien. Een „wrijvingsweerstand" kan bezwaarlijk worden aangenomen, maar men kan zich voorstellen dat de regelmatige trillingen waarin de electronen door het invallende licht gebracht worden, telkens na zeker tijdsverloop door een stoot of een botsing gestoord en in onregelmatige warmtebeweging omgezet worden. Men kan aantoonen [1]) dat dit hetzelfde gevolg als een wrijvingsweerstand heeft en dat men de formules van §§ 1 en 2 nog kan laten gelden, mits men aan den coëfficient g de waarde

$$g_2 = \frac{2m}{\tau} \quad \quad (14)$$

toekent. Hierin is τ de gemiddelde lengte van den tijd tusschen twee achtereenvolgende botsingen die een zelfde electron ondergaat. Bij de afleiding der formule is aangenomen dat bij elke botsing de bewegingstoestand zoo wordt gewijzigd dat er niets van de eerst aanwezige trilling overblijft. Bleef die, met min of meer verminderde intensiteit voortbestaan, dan zou men onder τ een grooter of kleiner veelvoud van den duur tusschen twee stooten moeten verstaan. Het verdient overigens de aandacht dat men, ook zonder aan storende

[1]) H. A. Lorentz, Over de absorptie- en emissiebanden van gasvormige lichamen, Zittingsversl. Akad. Amsterdam, 14 (1905), p. 518.

stooten te denken, de uitdrukking (14) kan toepassen, als men onder τ den gemiddelden tijd verstaat, gedurende welken een trilling ongestoord en zonder al te veel verzwakt te worden kan blijven bestaan. Was er b.v. een werkelijke wrijvingsweerstand, zoodat de vergelijking voor de vrije trillingen wordt

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -f\,\mathbf{r} - g\,\dot{\mathbf{r}},$$

dan zou men hebben

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}\, e^{-\frac{g}{2m}t} \cos\sqrt{\frac{f}{m} - \frac{g^2}{4m^2}}\; t.$$

De tijd in welken de amplitudo in reden van e tot 1 afneemt wordt dus bepaald door

$$\tau = \frac{2m}{g},$$

wat met de formule (14) overeenstemt. Van deze formule kan men derhalve ook gebruik maken als men den stralingsweerstand op het oog heeft.

Wat de stooten betreft, ligt het voor de hand, bij een gasvormig medium voor τ in de formule (14) den gemiddelden duur tusschen twee botsingen van eenzelfde molekuul te nemen. Intusschen zijn er gevallen waarin men op deze wijze een veel te groote waarde voor g_2 vindt.

Beschouwen wij, om een voorbeeld daarvan te geven, de voortplanting van geel licht ($\lambda = 6000$ Å E) door lucht van 0° en 76 cm druk en vergelijken wij de waarden van g_1 en g_2. Wat den laatsten coëfficient betreft, nemen wij gemakshalve de voor stikstof geldende waarden. Is u de gemiddelde snelheid der molekulen, en l de gemiddelde lengte van den weg tusschen twee botsingen, dan vindt men, $\tau = \frac{l}{u}$ stellende, uit (14) en (11)

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{u}{c} \cdot \frac{\lambda^2}{Rl}.$$

Met $\lambda = 6.10^{-5}$ cm, $l = 9{,}4.10^{-6}$ cm, $u = 4{,}93.10^4$ cm/sec., en de reeds aangegeven waarde van R wordt

$$\frac{g_2}{g_1} = 172.$$

Nu zagen wij in § 3 dat op vrij grooten afstand van n_0 de absorptie-index evenredig met g is, en volgens bovenstaande berekening zouden dus de botsingen een 172 maal sterkere verzwakking tengevolge hebben dan de stralingsweerstand. Daar de laatste tot de formule van Rayleigh leidt, die door de waarneming is bevestigd,

moeten wij besluiten dat de botsingen niet, of althans maar voor een zeer klein gedeelte op de boven ondersteIde wijze werkzaam zijn. Bij de voortplanting van licht in de lucht blijft dus het in een molekuul opgewekte electrische moment bij een botsing zoo goed als onveranderd in richting en grootte.

Daarmede is niet uitgesloten dat in de nabijheid van n_0 of onder bepaalde omstandigheden de botsingen de trillingen kunnen storen. STARK heeft onlangs goede gronden aangevoerd voor de meening dat het electrische veld rondom een *geladen* deeltje de trillingen van een in dat veld komend molekuul zoo kan wijzigen dat een verbreeding der spectraallijn er het gevolg van is.

§ 6. Dat de molekulaire beweging, overeenkomstig het beginsel van DOPPLER, tot een verbreeding der lijnen kan leiden, is reeds herhaaldelijk in het licht gesteld. Het eenvoudigst wordt de theorie hiervan voor een *emissielijn*, wanneer wij aannemen dat er geen andere oorzaken voor een verbreeding bestaan.

Zij n_0 de frequentie, voor alle deeltjes even groot, van de trillingen in de molekulen, en ξ de snelheid van een molekuul langs de naar den waarnemer getrokken lijn. Dan is, als wij die snelheid positief rekenen naar den waarnemer toe, de waargenomen frequentie

$$n = n_0 \left(1 + \frac{\xi}{c}\right).$$

Stellen wij de frequentie-verandering in verhouding tot n_0 door

$$\omega = \frac{n - n_0}{n_0}$$

voor — dit is dan tevens de verhouding der golflengte-verandering tot λ_0 — dan is

$$\omega = \frac{\xi}{c} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (15)$$

Is verder N het aantal molekulen per volume-eenheid en u^2 hun gemiddeld snelheidsquadraat, dan heeft men

$$\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\, \frac{N}{u}\, e^{-\frac{3\xi^2}{2u^2}} d\xi \quad \ldots \ldots \ldots \quad (16)$$

of

$$\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\, \frac{c}{u}\, N e^{-\frac{3c^2}{2u^2}\omega^2} d\omega \quad \ldots \ldots \ldots \quad (17)$$

voor het aantal deeltjes, voor welke ξ tusschen $\xi + d\xi$, en de frequentie-verandering tusschen ω en $\omega + d\omega$ ligt. De laatste dezer

uitdrukkingen leert ons onmiddellijk de lichtverdeeling in de emissielijn kennen. Als maat voor de halve breedte der lijn kan men de waarde van ω nemen, voor welke de exponent -1 is, d. w. z.

$$\omega = \sqrt{\frac{2}{3}}\,\frac{u}{c}$$

waaruit voor de volle breedte volgt

$$\Delta\lambda = 2\sqrt{\frac{2}{3}}\,\frac{u}{c}\,.\,\lambda_0.$$

Is u van de orde 5.10^4 cm/sec en λ_0 van de orde 6000 Å.E., dan wordt $\Delta\lambda$ van de orde $^1/_{60}$ Å.E. Dit is een zeer geringe breedte, maar zij overtreft verre de breedte, die wij in § 4 uit g_1 hebben berekend, welke laatste breedte ook de emissielijn van molekulen zonder translatiebeweging wegens den stralingsweerstand zou moeten hebben.

De oorsprong van het verschil ligt hierin dat

$$g_1 << m n_0 \frac{u}{c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

is.

Het uit (17) omtrent de breedte der lijn getrokken besluit is door verschillende waarnemers bevestigd, op treffende wijze door het onderzoek van Buisson en Fabry[1]) over de emissie van helium, krypton en neon in Geissler'sche buizen. Daarmede is tevens aangetoond dat bij de kleine dichtheid die deze gassen hadden, geen weerstanden in het spel zijn, waarvan de coëfficient niet aan de ongelijkheid (18) voldoet, d. w. z. geen weerstanden die op zich zelf een breedte zouden teweegbrengen, grooter dan of vergelijkbaar met die welke aan de molekulaire beweging is toe te schrijven. Waren er zulke weerstanden, dan zou men een grootere breedte waarnemen dan uit het beginsel van Doppler wordt afgeleid.

§ 7. Wij zullen nu den invloed der molekulaire beweging op een absorptielijn onderzoeken. Daarbij onderstellen wij dat alleen de stralingsweerstand bestaat, of althans slechts weerstanden wier coëfficient g veel kleiner dan $mn_0\,\frac{u}{c}$ is, en die dus op zich zelf een veel kleinere breedte dan de in § 6 berekende zouden geven. Het geval van eenigszins groote dichtheden is hiermee uitgesloten.

Wij moeten thans de molekulen naar hun translatiesnelheid in

1) H. Buisson et Ch. Fabry, La largeur des raies spectrales et la théorie cinétique des gaz, Journal de Physique (5) 2 (1912), p. 442.

groepen verdeelen, voor elk daarvan een andere waarde van n_0 in rekening brengen, en dan, zooals in de vergelijking (3) is aangewezen, over al die groepen sommeeren.

Zij ξ de translatiesnelheid van een molekuul in de richting waarin zich de lichtbundel voortplant, en laat één groep de deeltjes bevatten, voor welke deze snelheid tusschen ξ en $\xi + d\xi$ ligt; wij moeten dan in (3) N door (16) of (17) vervangen. Verder is het duidelijk dat de beschouwde deeltjes thans op dezelfde wijze met licht van de frequentie $n_0\left(1+\frac{\xi}{c}\right)=n_0(1+\omega)$ zullen meetrillen, als zij het anders met licht van de frequentie n_0 zouden doen; wij vervangen daarom n_0 door $n_0(1+\omega)$. Wij zullen verder

$$n = n_0(1+v) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (19)$$

stellen, zoodat v aangeeft hoe ver de frequentie van het invallende licht van n_0 verwijderd is, en ons ter vereenvoudiging tot kleine waarden van v bepalen, wat bij smalle lijnen geoorloofd is. Daar wegens het snelle afnemen van den exponentieelen factor in (17) ook slechts de termen, waarin ω klein is, gewicht in de schaal leggen, kunnen wij met voldoende benadering schrijven

$$[n_0(1+\omega)]^2 - n^2 = 2n_0^2(\omega - v).$$

In den term $i n g$ kunnen wij, daar n zeer weinig van n_0 zal afwijken, onder g een constante verstaan (al mocht die coëfficient, zooals blijkens (11) met g_1 het geval is) van n afhangen, en in plaats van n de waarde n_0 schrijven.

Wij vinden aldus, wanneer wij nog

$$\frac{g}{2mn_0} = k \quad \ldots \ldots \ldots \quad (20)$$

stellen,

$$(\mu)^2 = 1 + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\,\frac{Nce^2}{mun_0^2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{3c^2}{2u^2}\omega^2}\,\frac{d\omega}{\omega - v + ik}.$$

Voeren wij ten slotte

$$w = \omega - v$$

als nieuwe veranderlijke in, en stellen wij

$$\sqrt{\frac{3}{2}}\cdot\frac{c}{u} = q, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (21)$$

dan wordt

$$(\mu)^2 = 1 + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\cdot\frac{Nce^2}{mun_0^2}(P - iQ), \quad \ldots \ldots \quad (22)$$

als

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{w}{w^2 + k^2} e^{-q^2(w+\nu)^2} dw \, ,$$

$$Q = k \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{w^2 + k^2} e^{-q^2(w+\nu)^2} dw$$

is.

Wij herinneren eraan, dat door deze formules de brekingsindex en de absorptie-index bepaald worden voor licht dat op den door (19) bepaalden afstand van n_0 ligt.

§ 8. Wij kunnen nu gebruik maken van de omstandigheid dat blijkens (20), (21) en de ook voor g aangenomen ongelijkheid (18)

$$kq << 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

is.

Vooreerst vindt men door een eenvoudige omzetting

$$P = \int_{0}^{\infty} \frac{w}{w^2 + k^2} \{ e^{-q^2(w+\nu)^2} - e^{-q^2(w-\nu)^2} \} dw \, ,$$

waaruit blijkt dat $P = 0$ is voor $v = -\infty$, $v = 0$ en $v = +\infty$, en dat P steeds het tegengestelde teeken heeft als v, terwijl $P(-v) = -P(+v)$ is. Wij kunnen ons dus tot positieve waarden van v bepalen. De absolute waarde van P ligt dan beneden

$$R = \int_{0}^{\infty} \frac{1}{w} \{ e^{-q^2(w-\nu)^2} - e^{-q^2(w+\nu)^2} \} dw \, .$$

Wij schrijven hiervoor

$$R = e^{-q^2\nu^2} \int_{0}^{\infty} \frac{1}{w} e^{-q^2w^2} \{ e^{2q^2\nu w} - e^{-2q^2\nu w} \} dw \, ,$$

ontwikkelen

$$e^{2q^2\nu w} - e^{-2q^2\nu w}$$

in een reeks naar de opklimmende machten van $2q^2vw$ en voeren de integratie term voor term uit. Daardoor verkrijgen wij, als wij

$$q^2v^2 = x$$

stellen,

$$R = 2\sqrt{\pi x} \, . \, e^{-x} \left(1 + \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\infty} \frac{1}{(2\varkappa+1) . \varkappa!} x^{\varkappa} \right) ,$$

welke grootheid een maximum is voor

$$x = 0{,}83 \, .$$

De waarde van dat maximum is 1,92 en wij hebben dus steeds

$$|P| < 1{,}92 .$$

De integraal Q kan op eenvoudiger wijze worden behandeld. Wegens de ongelijkheid (23) zal, terwijl w van een matig veelvoud van $-k$ overgaat in hetzelfde veelvoud van $+k$, waarbij de factor $\frac{1}{w^2+k^2}$ de waarden doorloopt, die het meest gewicht in de schaal leggen, de functie

$$e^{-q^2(w+\nu)^2}$$

slechts weinig afwijken van de waarde

$$e^{-q^2\nu^2},$$

die zij voor $w = 0$ aanneemt. Wij kunnen dus bij benadering die functie door deze waarde vervangen; dit geeft

$$Q = \pi\, e^{-q^2\nu^2},$$

waarbij het de aandacht verdient dat k, en dus de weerstandscoëfficient g uit de uitkomst verdwenen is.

Men ziet dat P kleiner is dan de grootste waarde die Q aanneemt. Is dus zelfs voor die grootste waarde van Q de factor van i in (22) klein in vergelijking met de eenheid, dan geldt hetzelfde van

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\,\frac{Nce^2}{mun_0^{\,2}}\,P .$$

In de onderstelling dat dit het geval is kunnen wij uit (22) afleiden

$$(\mu) = 1 + \frac{1}{4}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\,\frac{Nce^2}{mun_0^{\,2}}\,(P - iQ) .$$

Dit met (4) in verband brengende vinden wij vooreerst de waarde van den reëelen brekingsindex μ, waarmee wij ons hier echter niet zullen bezig houden, en ten tweede die van den absorptie-index h, nl. (wanneer wij ook in (4) n door n_0 vervangen)

$$h = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{3}{2}\pi}\,\frac{Ne^2}{mun_0}\,e^{-q^2\nu^2},$$

of

$$h = h_0\, e^{-\frac{3c^2}{2u^2}\nu^2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

als

$$h_0 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{3}{2}\pi}\,\frac{Ne^2}{mun_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

is. Dit is de maximale waarde van den absorptie-index, die men in het midden der lijn ($\nu = 0$) vindt.

Of nu de onderstelling dat de coëfficient van i in (22) steeds veel kleiner dan de eenheid is, terecht is gemaakt, kan blijken nadat wij

h_0 berekend hebben. Men ziet nl. gemakkelijk dat die onderstelling hierop neerkomt dat

$$h_0 \lambda_0 << 1$$

is, d.w.z. dat de absorptie op een afstand van één golflengte weinig bedraagt.

Mocht dit niet het geval zijn, dan kunnen wij (24) niet gebruiken. Maar door (22) gelijk te stellen aan de tweede macht van (4) vinden wij dan

$$h = \frac{h_0}{\mu} e^{-\frac{3c^2}{2u^2}\nu^2},$$

waarin μ aanmerkelijk van 1 kan verschillen, en h_0 nog de door (25) bepaalde waarde heeft. (Echter is dit dan niet meer de absorptie-index voor $\nu = 0$).

Men kan de formule (25) in een voor numerieke berekening geschikteren vorm brengen. Als men nl. u uitdrukt in de absolute temperatuur T en het molekulairgewicht M van het gas, N in T en den druk p, aangegeven in mm kwik, n_0 in de golflengte λ_0 in Å.E. en voor e en m hunne waarden substitueert, wordt

$$h_0 = 5{,}7 . 10^4 p \lambda_0 \sqrt{\frac{M}{T^3}} \quad \ldots \ldots \quad (26)$$

Wij maken nu van deze uitkomsten een paar toepassingen.

§ 9. Bij de merkwaardige proeven van Wood[1]), over de verstrooiing door kwikdamp van de stralen der ultraviolette kwiklijn λ 2536, is gebleken dat die verstrooiing zelfs bij kamertemperatuur zeer aanmerkelijk is; de intensiteit van den bundel wordt op een afstand van 5 mm tot de helft verzwakt.

De spanning van den damp bij de genoemde temperatuur is ongeveer: $p = 0{,}001$ en ik vind nu uit (26) met $M = 200$ en $T = 290$ voor h_0 ruim 400. Dit is in vergelijking met Wood's uitkomst al te groot, ofschoon men bedenken moet dat bij de proeven de verzwakking van een bundel bepaald werd, die een klein frequentieïnterval omvatte, en dat dus niet alleen de waarde van h_0, maar ook de waarden van h voor kleine positieve en negatieve waarden van ν in het spel waren, welke waarden al spoedig veel kleiner dan h_0 zijn. Ik zal daarbij echter niet stilstaan, daar de door Wood vastgestelde afwezigheid van een polarisatie in de verstrooide stralen mij huiverig maakt de hier ontwikkelde theorie op zijn proeven toe te passen [2])

1) R. W. Wood, Selective reflexion, scattering and absorption by resonating gas molecules, Phil. Mag. (6) **23** (1912), p. 689.

2) Volgens de latere metingen van A. v. Malinowsky (Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes, Ann. d. Physik **44** (1914), p. 935) is $h_0 = 1{,}55$.

Ik wijs er alleen nog op dat aan de boven voor h_0 gevonden waarde een waarde van $h_0 \lambda_0$ aanmerkelijk beneden 1 beantwoordt.

§ 10. Met behulp van de formules (24) en (25) kan men ook de *geheele* absorptie, over de volle breedte van de lijn geintegreerd, voor een bepaalde laagdikte van een gegeven gas berekenen en men kan deze absorptie ook door een eenvoudige waarneming photometrisch bepalen. Op mijn verzoek heeft Dr. ELIAS dit voor jodiumdamp gedaan.

Door een geëvacueerde buis, die eenige kleine jodiumkristallen bevatte en tot 89° C. verhit werd, liet men een bundel geel licht gaan, verkregen door uit het spectrum van den lichtboog een gebied beantwoordende aan de tusschenruimte tusschen de twee *D*-lijnen te snijden. Bij een laagdikte van 2 cm bedroeg de absorptie 15°/₀.

Bij de bespreking hiervan moet ik vooreerst opmerken dat in de donkere lijnen die men ziet als het licht een zekere dikte van een absorbeerend medium heeft doorloopen, een lichtverdeeling bestaat, die van verschillende omstandigheden, o. a. van de dikte der gaslaag afhangt. Het kan zijn dat in het midden en tot op zekeren afstand daarvan het licht zoo goed als geheel is weggenomen, terwijl daarnaast aan weerszijden de band vloeiend uitloopt. Hoe intusschen de lichtverdeeling moge zijn, men zal altijd een zekere breedte $\Delta\lambda_e$ kunnen aangeven, zoodanig dat de geheele door het gas teruggehouden hoeveelheid licht gelijk is aan de hoeveelheid licht die in de invallende stralen binnen het golflengte-interval $\Delta\lambda_e$ gevonden wordt. Deze grootheid, die wij gevoegelijk de „effectieve" breedte van de lijn kunnen noemen, kan nu onmiddellijk uit een photometrische meting worden afgeleid.

Het absorptiespectrum van jodiumdamp is zeer rijk aan lijnen, waarvan het aantal tusschen de *D*-lijnen op ruim 100 kan worden geschat. Klaarblijkelijk volgt nu uit de waarneming van Dr. ELIAS dat de gezamenlijke effectieve breedte van al deze lijnen 15°/₀ van den afstand der *D*-lijnen, d.i. 0,9 Å.E. bedraagt. Wij zullen dus geen groote fout begaan, zoo wij gemiddeld voor één lijn stellen

$$\Delta\lambda_e = 0.008\ \mathring{A}.E.$$

Wij hebben nu, als $I\,d\lambda$ de intensiteit van het invallende licht binnen het interval $d\lambda$ is, voor de absorptie over de volle breedte eener lijn, bij de laagdikte δ

$$I\int(1-e^{-2h\delta})\,d\lambda,$$

en dus, daar die absorptie ook door $I\,\Delta\,\lambda_e$ wordt gegeven,

$$\int (1-e^{-2h\delta})\, d\lambda = \Delta\lambda_e,$$

door welke vergelijking wij uit $\Delta\lambda_e$ den maximalen absorptie-index h_0 kunnen berekenen.

Wij ontwikkelen te dien einde $e^{-2h\delta}$ in een reeks en integreeren term voor term, nadat wij voor h de waarde (24) gesubstitueerd hebben; daarbij vervangen wij $d\lambda$ door $\lambda_0\, dv$ en strekken de integratie uit van $v = -\infty$ tot $v = +\infty$. De uitkomst is, als wij

$$2h_0\delta = x$$

stellen,

$$\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\infty} \frac{(-1)^{\varkappa-1}}{\varkappa!\sqrt{\varkappa}}\, x^{\varkappa} = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{c}{u}\, \frac{\Delta\lambda_e}{\lambda_0}.$$

Met $u = 1{,}88.10^4$ cm/sec en $\lambda_0 = 5893$ Å.E. wordt het tweede lid dezer vergelijking 1,50 en men vindt dan

$$x = 2h_0\delta = 4{,}1$$

ongeveer. Hieruit volgt dat de absorptie in het midden van de lijn meer dan 98$^0/_0$ moet hebben bedragen. Voor den absorptie-index zelf vinden wij, daar $\delta = 2$ cm was, ongeveer

$$h_0 = 1{,}02\ {}^1/\mathrm{cm}$$

§ 11. Vergelijken wij deze waarde met die, welke uit de formule (26) volgt, dan vinden wij in het geheel geene overeenstemming. Bij 89° C. is de spanning van jodiumdamp ongeveer 24 mm. Hiermede en met $\lambda_0 = 5893$ Å.E., $T = 362$, $M = 254$ volgt uit (26)

$$h_0 = 1{,}9 \,.\, 10^7\ {}^1/\mathrm{cm}.$$

Men kan het groote verschil tusschen dit en de zooeven gevonden waarde hieraan toeschrijven dat slechts een klein gedeelte (ongeveer een twintigmillioenste) van de molekulen bij de absorptie, voor zoover het één lijn betreft, werkzaam zijn, een gevolgtrekking overeenkomende met die waartoe andere onderzoekingen geleid hebben.

Echter moet worden opgemerkt dat misschien de voorstelling, waarvan wij bij al het voorgaande zijn uitgegaan, en die in de vergelijking (1) is uitgedrukt, niet aan de werkelijkheid beantwoordt. Men kan zich daarvan tot op zekere hoogte vrijmaken door niet aan een trillend negatief electron te denken, maar alleen aan te nemen dat in een deeltje onder den invloed van het invallende licht een wisselend electrisch moment $\mathbf{p}$ wordt opgewekt. In plaats van (1) kan men dan de vergelijking

$$\ddot{\mathbf{p}} + \alpha\dot{\mathbf{p}} + \beta\mathbf{p} = \gamma\mathbf{E}$$

tot uitgangspunt nemen. Daarin zijn α, β en γ zekere constanten, waarvan de eerste den weerstand bepaalt en de tweede de waarde n_0^2 heeft. Men komt ook op deze wijze tot de vergelijking (24), maar in plaats van (25) komt een uitdrukking die γ bevat, en van welker waarde men, zonder bijzondere onderstellingen te maken, niets kan zeggen.

§ 12. Ten slotte moge in het kort de vraag besproken worden of men uit de breedte der FRAUNHOFER'sche lijnen in het zonnespectrum iets over de hoeveelheid van den absorbeerenden damp waardoor zij worden teweeggebracht, kan zeggen. Ik kies als voorbeeld een willekeurige vrij fijne lijn uit, de calciumlijn λ 5868. De breedte daarvan is stellig kleiner dan 0,1 Å.E., wat ik zoo zal opvatten, dat op een afstand van 0,05 Å.E. van het midden de lichtsterkte grooter is dan het gedeelte $\frac{1}{e}$ van die welke op een kleinen afstand van de lijn gezien wordt, en ook op de plaats der lijn zou bestaan als de calciumdamp niet aanwezig was.

Wij hebben dus, als δ de dikte van de doorstraalde laag calciumdamp is, voor de waarde van ν die aan den zooeven genoemden afstand van 0,05 Å.E. beantwoordt

$$2h\delta < 1,$$

en dus

$$h_0\delta < \tfrac{1}{2} e^{\frac{3c^2}{2u^2}\nu^2}.$$

Het tweede lid dezer ongelijkheid kan men berekenen als men een onderstelling over de temperatuur T der absorbeerende laag maakt. Voor $T = 6000°$ vindt men op deze wijze $h_0\delta < 7{,}0$ en voor $T = 3000°$ $h_0\delta < 98$.

Mocht men nu de formule (26) gebruiken, dan zou aan deze bovenste grens voor $h_0\delta$ een dergelijk grens voor $p\delta$ beantwoorden en wel zou voor $T = 6000°$ $p\delta < 0{,}0015$ en voor $T = 3000°$ $p\delta < 0{,}0074$ zijn. Daar p den druk in mm kwik voorstelt en δ in cm is uitgedrukt, zou men uit deze getallen mogen afleiden dat de hoeveelheid calciumdamp die bij de beschouwde lijn in het spel is, zeer klein is.

Intusschen is zeker voorbehoud hier noodig. Het is zeer goed mogelijk dat slechts een klein gedeelte der calciumatomen aan de absorptie deelnemen. De bovenstaande ongelijkheden gaan dan nog wel door, maar men moet onder p den druk van den „werkzamen" calciumdamp verstaan. Bedoelt men met p den druk van al den

aanwezigen calciumdamp, dan zou men, als een tienmillioenste deel der atomen werkzaam is (verg. § 11), de gegeven getallen met 10^7 moeten vermenigvuldigen. Dit zou geven voor de eene temperatuur $p\delta < 15000$ en voor de andere $p\delta < 74000$. Dit laatste getal beantwoordt aan een laagdikte van 0,74 kilometer bij een druk van 1 mm kwik.

Wil men zich vrij houden van elke onderstelling over den aard der trillende deeltjes (verg. het slot der vorige §), dan kan men wel iets over $h_0\delta$, maar met zekerheid niets over $p\delta$ besluiten, al blijft het m.i. vrij waarschijnlijk dat de fijnste lijnen in het zonnespectrum door betrekkelijk kleine hoeveelheden der absorbeerende gassen worden teweeggebracht.

Er moet nog op gewezen worden dat het vraagstuk eigenlijk niet zoo eenvoudig is als het boven werd gesteld. Wij hebben geredeneerd als of zich de kleine hoeveelheid absorbeerende damp vóór een lichaam bevond, waarvan de uitstraling een doorloopend spectrum geeft; in dat spectrum zal zich dan de fijne absorptielijn afteekenen. In werkelijkheid zal echter, als in zekere laag zeer verdunde calciumdamp aanwezig is, daarachter, in een diepere laag, damp van hetzelfde metaal van iets grootere dichtheid voorkomen. Om de verschijnselen goed te begrijpen, zal men er rekenschap van moeten geven waarom *deze* damp niet een breedere absorptielijn teweegbrengt, maar reeds tot de massa behoort, die het doorloopende spectrum geeft.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 141*b*: „*Verdere proeven met vloeibaar helium. L. Over het voortduren van stroomen zonder electromotorische kracht in suprageleidende banen.*" (Vervolg van J).

§ 9. *Het bewaren van een electrokinetisch moment.* Al hetgeen in de vorige §§ (van J) is medegedeeld [1]) omtrent het voortduren van

[1]) Zien wij van het bestaan van de drempelwaarden van stroom en veld af, en merken wij op, dat beneden deze de suprageleiders algebraïsch zonder merkbaar verlies de inductiestooten, die er in verloop van tijd op uitgeoefend worden, sommeeren, zoo laten zich bij de tot nog toe vermelde proeven over het verkrijgen van lang aanhoudende stroomen zeer eenvoudig twee gedachtengangen tegenover elkaar stellen.

De eene is het analogon van den bij WEBER's verklaring van het diamagnetisme gevolgden. Men houdt zich daarbij bezig met suprageleidende stroombanen, die buiten het magnetisch veld stroomloos zijn. Door deze in een veld te brengen kan men stroomen verkrijgen, die persistent zijn zoolang het veld onveranderd blijft. Maar wanneer het veld verdwijnt worden de banen weder stroomloos. Op deze wijze wordt de diamagnetische polarisatie goed nagebootst.

De andere gedachtengang kan men het antilogon van dien van WEBER noemen.

het magnetisch moment van ons klosje, zonder dat daarin een electromotorische kracht werkt, komt overeen met wat afgeleid werd op grond van de voorstelling, dat in het klosje een stroom loopt van het berekend bedrag en die met den tijd afneemt volgens den berekenden relaxatietijd. Intusschen was een afdoend bewijs, dat het magnetisch moment van het klosje werkelijk door een stroom wordt voortgebracht zeer gewenscht. Immers dan kan omgekeerd aan het voortbestaan van het moment het bewijs ontleend worden, dat de relaxatietijd van dien stroom zeer groot is, en kan voor den microrestweerstand van den geleider waarin deze stroom loopt op grond van de waarnemingen omtrent den relaxatietijd eene waarde of anders eene bovenste grens worden aangegeven.

Het bedoelde bewijs verkreeg ik op de volgende wijze.

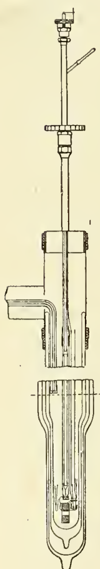


Fig. 1.

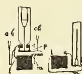


Fig. 2. Fig. 3

Ter weerszijden van de plaats waar de beide einden der windingen van het klosje aan elkaar gesmolten zijn en dicht daarbij worden twee geleiddraden *b*, *b* bevestigd (zie fig. 2 en 1), die naar een balistischen galvanometer loopen. Tusschen deze twee aanhechtingsplaatsen kan de stroomketen onder helium doorgesneden worden, door het optrekken aan een, door een aan het benedeneinde glazen buis loopenden, draad, (met behulp van een boven aan den toestel (zie fig. 1) aangebracht caoutchouc trekbuisje) van een aan de binnenzijde van een meskant voorzien bronzen oogje bij *m* (zie fig. 3 en 1, welke de proeven van § 9 en § 11 evenals fig. 2 vereenigt). Het klosje werd in het veld van 200 gauss met helium verdampend onder gereduceerden druk tot 2°.4 K. afgekoeld. De stroom werd weder opgewekt met behulp van inductie door het veld te verwijderen. Toen het kompasje met de compensatieklosjes als vroeger naast den cryostaat was ingesteld werd een moment overeenkomende met een stroom van 0,36 amp. waargenomen, er werd een uur na het ontstaan van den stroom

Men verschaft zich in een magnetisch veld suprageleidende stroombanen, welke stroomloos zijn. Worden deze buiten het veld gebracht, dan vertoonen zij een lang aanhoudenden stroom. Zij bootsen buiten het veld permanente magneten na. Men moet echter niet uit het oog verliezen, dat deze nabootsing in zooverre gebrekkig is, dat wanneer de banen in het veld teruggebracht worden, zij weder stroomloos worden.

gewacht, waarbij de vermindering in 45′ viel binnen de grenzen van de waarschijnlijke meetfouten, 2°/₀, daarna werd de keten van het klosje doorgesneden. De kompasnaald viel terug tot op eene afwijking overeenkomende met een stroom van 0.05 amp. in het klosje. De balistische galvanometer met te verwaarloozen zelfinductie en 2000 Ω in den keten wees een electrokinetisch moment Li van 300000 aan, waaruit met $L = 10^7$ volgt, dat in de klos een stroom van ongeveer 0,3 amp. liep. Wat het overblijvende magnetische moment betreft, dit is weder eenzelfde breukdeel van het hoofdeffect als reeds vroeger werd waargenomen; het werd uitgebluscht zoodra het klosje tot boven het vloeibare helium opgetrokken werd. De proef laat aan bewijskracht dat er werkelijk een stroom in het klosje loopt, niets te wenschen over.

§ 10. *Nadere beschouwing van het moment in de klos opgewekt wanneer de stroomketen niet gesloten is. Blijvende stroomen van* Foucault. Bij de vroegere proeven was de vraag gerezen in hoeverre magnetische eigenschappen van het geraamte van het klosje, die zich bij de laagste temperaturen ontwikkelden, een rol speelden en of niet een deel van het moment, dat, wanneer het klosje, zonder dat de einden verbonden waren, werd afgekoeld en aan het veld werd blootgesteld, overbleef, te wijten was aan windingen, die kort gesloten waren. In de eerste plaats werd daarom een buisje van messing juist zooals in het geraamte van het klosje voorkwam in het veld afgekoeld. Het toonde geen remanent magnetisme.

Om nadere opheldering omtrent mogelijke kortsluitingen in het klosje Pb_{XII} te verkrijgen werd, nadat gebleken was, dat afkoeling in vloeibare lucht het moment daarvan niet verandert, een nieuw klosje van 650 windingen gewonden, waarbij er, door de windingen met picein en papier te isoleeren, in de eerste plaats voor gezorgd werd, dat er van kortsluiting geen sprake kon zijn. Wel is waar zijn de magnetische eigenschappen van deze stoffen weder niet bekend, maar uit het uitblusschen even boven het kookpunt van helium is het wel haast zeker, dat de verschijnselen uitsluitend op rekening van het lood komen. Er werd vastgesteld, dat dit klosje suprageleidend was, hetgeen ook daarom een welkom resultaat was, daar het draadje door persen vervaardigd was, en dit proces veel beter waarborgen geeft om op dezelfde wijze handelende weder hetzelfde product te krijgen, zoodat men van het suprageleidend vermogen der op deze wijze vervaardigde draadjes voortaan vooraf zeker kan zijn. Bij het verrichten van de proef met 200 gauss bij 2°.4 K. werd weder een restverschijnsel van dezelfde orde als met

Pb_{XII} gevonden, doch kleiner. De hoofdstroom was 0.5 en de reststroom 0,020 Amp. Het wordt, wanneer men deze getallen vergelijkt met het met Pb_{XII} gevondene, waarschijnlijk, dat er inderdaad in de laatste eenige nevensluiting is, doch er wordt ook, behalve door deze kort gesloten windingen, verder een moment door het lood uitgeoefend.

Het schijnt nu wel, dat men voorloopig kan volstaan met deze op rekening van kringstroompjes in het lood van den draad toe te schrijven, die mogelijk worden doordat de draad zijdelingsche afmeting heeft. Men heeft bij den draad eene binnenzijde, die naar de as van de rol gekeerd is, en eene buitenzijde te onderscheiden. In den draad ontstaat, wanneer de keten geopend is toch een stroom, waarin de electriciteit, langs de buitenzijde van den niet in zichzelf gesloten draad de geheele lengte der windingen aflegt, om aan het eene einde van den draad om te keeren en langs de binnenzijde naar het andere einde terug te keeren. Bij inductie in den gesloten keten wordt deze stroom gesuperponeerd op de gemiddelde electrische beweging in den rondloopenden kring, zoodat in den draad een sterkere stroom aan de buitenzijde en een zwakkere aan de binnenzijde stroomt. Zendt men met behulp van een element een stroom in den draad, zoo treedt hetzelfde verschijnsel op door de werking van het eigen veld. Wij hebben hier te doen met persisteerende stroomen van FOUCAULT. [1])

§ 11. *Suprageleidende stroomsluiters.* Bij de tot nu toe beschreven proeven werd de suprageleidende sluiting van den op suprageleidingsvermogen getoetsten geleider verkregen door de beide einden samen te smelten. Nu door deze proeven was vastgesteld, dat in een over zijn geheele lengte suprageleidenden stroomkring een daarin opgewekte stroom zonder electromotorische kracht blijft voortbestaan, kon worden onderzocht in hoeverre een in een overigens suprageleidenden stroomkring ingelaschte stroomsluiter, met de maat van geleidbaarheid der suprageleiders gemeten, zonder weerstand mocht worden geacht. Aanleiding tot dit onderzoek was in de eerste plaats een door collega KUENEN geopperde vraag of niet de stroom waarvan de relaxatietijd bestudeerd zou worden in het klosje door kortsluiting kan worden verkregen.

Ik meende toen nog, dat overgangsweerstand bij een onder vloeibaar helium te hanteeren stroomsluiter bezwaarlijk klein genoeg voor dit doel zou zijn te maken. De overgangsweerstand van een bij gewone temperatuur zorgvuldig behandeld stopcontact is toch allicht

[1]) Verscheidene der bekende proeven met wisselstroomen van ELIHU THOMSON zullen ook verricht kunnen worden met gelijkgerichte stroomen en suprageleidende proefvoorwerpen.

0,0001 Ω, en dit is altijd nog 100.000 C.G.S. terwijl de micro-restweerstand van dit klosje zelf slechts 37 C.G.S. is. Het is echter gebleken, dat overgangsweerstanden als de bedoelde bij lage temperatuur zeer klein kunnen worden. Op elkaar drukken, en niet eens met kracht, van twee stukjes lood bleek daarvoor voldoende. De gebezigde inrichting is in fig. 2 afgebeeld. Het met drie naar boven gerichte kegeltjes voorziene loodplaatje *p*, met het klosje verbonden door tusschenkomst van een als veertje werkend spiraalvormig deel van den looddraad, wordt aan een stangetje (over een deel van zijn lengte van hout), terwijl de kracht nauwkeurig geregeld kan worden met behulp van een veertje (zie boveneinde in fig. 1), door opschroeven van het stangetje tegen het blokje *q* gedrukt, dat aan de glazen buis gesoldeerd is, door welke de trekstang werkt. Deze laatste is voorzien van zijdelingsche openingen om de door resonanceverschijnselen zeer versterkte warmteconvectie te voorkomen, die optreedt in van boven gesloten buizen, waarvan het benedeneinde zich op zeer lage temperatuur bevindt, en die tot overmatig snelle verdamping van het helium zou voeren.

Met behulp van die eenvoudige stroomsluiting werd het mogelijk de proef als volgt in te richten. Aan de beide uiteinden van de windingen van het klosje zijn (fig. 1 en 2) twee draden verbonden. Met behulp van het eene paar *ac* kan een stroom door het klosje worden geleid. Het andere paar *bb* kan met een balistischen galvanometer verbonden worden. Buitendien zijn de twee einden verbonden met de twee deelen *p* en *q* van den suprageleidenden stroomsluiter. Men laat nu bij geopenden stroomsleutel en bij geopenden galvanometerketen een stroom door het afgekoelde klosje gaan, in de nabijheid waarvan men het kompasje heeft opgesteld. Men sluit dan het klosje in zichzelf, hetgeen in de afwijking van het kompasje geen afwijking brengt. Men overtuigt zich zoolang men wenscht er van, dat de afgevoerde stroom, die in gewone gevallen in een oogwenk uitgebluscht is, in den suprageleider onveranderd blijft voortloopen, en sluit den galvanometerketen, hetgeen ook al weder in den stroom geen verandering brengt. Opent men daarop de stroomketen, zoo gaat dit gepaard met een uitslag van den balistischen galvanometer in wiens stroomkring de stroom terstond wordt uitgebluscht, en met een terugvallen van de naald van het kompasje in den stand, die ook overgebleven zou zijn, wanneer men den stroom in het gesloten klosje door een magneetveld gelijk dat van den eigen stroom had opgewekt. Het voortduren van de beweging in MAXWELL's mechanisme, wanneer dit een suprageleider tot drager heeft, wordt door deze proef even eenvoudig als duidelijk aangetoond.

§ 13. *Samensmelting van parallele stroomen tot een van grootere stroomsterkte.*

Om hetzelfde onderzoek als met lood met kwik te verrichten is het wenschelijk in zooverre een verandering in de proeven te brengen, dat men met éene winding zou kunnen volstaan. Deze zou door bevriezen van kwik in een in zichzelf terugloopende capillair met uitzettingshoofdje (als bij de andere U-vormige kwikweerstanden, zie Med. N°. 133) verkregen kunnen worden. De hoofdvragen worden dan 1°. of bij zoo groote doorsnede van de baan (ons voorloopig aan den cirkelvorm houdende) als men met de drempelwaarde van stroomdichtheid rekenende noodig zal hebben om eene werking vergelijkbaar met die van de looden klos te verkrijgen, de drempelwaarde van stroomdichtheid — waarvan evenals in N°. 133 stilzwijgend aangenomen is, dat zij hoofdzakelijk door de stroomdichtheid bepaald wordt — zelf niet ten gevolge van de grootere doorsnede eene aanzienlijke vermindering ondergaat, wat sommige overleggingen uit N°. 133 zouden doen vreezen, en 2°. of men met den microrestweerstand ook nog bij zoo geheel andere doorsnede als waarvoor hij bepaald is, als met een weerstand rekenen mag. Aanleiding om echter de proef al vast met een looden ring [1]) te verrichten was eene opmerking

[1]) Gaarne vermeld ik hier, dat de Heer C. G. Taudin Chabot te Degerloch (Wtb) reeds spoedig na mijne Mededeeling over het sprongsgewijzev erdwijnen van den weerstand van kwik, en, gelijk mij later bleek, alleen nog bekend met mijne uitkomst, dat de weerstand van platina en goud in volmaakt zuiveren toestand bij uiterst lage temperaturen waarschijnlijk nul zou worden, mij verschillende beschouwingen heeft geschreven over den toestand, waarin de metalen beneden deze temperatuur overgaan, en dien hij als een uitdrukkelijken, „vijfden", aggregaatstoestand zou wenschen te zien aangemerkt.

Onder deze beschouwingen was ook de volgende: „brengt men (in helium) een (gouden) ring op den volkomen nulweerstand, dan zal een impuls" (bedoeld is een door inductie) „voldoen om een blijvenden stroom op te wekken, die den ring als magnetisch vlak doet verschijnen, zoolang de metaaltemperatuur onder een zeker kritisch schaalpunt blijft". Met kritisch schaalpunt is hier bedoeld niet het sprongpunt, maar de voor elk metaal karakteristieke temperatuur, bij welke, volgens mijne eerste beschouwingen, de weerstand van het zuivere metaal onafhankelijk van de stroomsterkte nul zou zijn geworden. Het denkbeeld echter, dat aan het zooeven aangehaalde ten grondslag ligt — en dat verder uitgevoerd gedacht werd door den afgekoelden ring aan een later weder op te heffen magneetveld te onderwerpen — is ook bij mijne proeven voor lang aanhoudende stroomen in suprageleiders toegepast, nu zelfs met de bijzonderheid, dat als geleider een ring genomen is.

Ik was destijds door het onderzoek naar de eigenaardige wetten der electrische strooming door kwik beneden het sprongpunt en naar de mate waarin deze zonder electromotorische kracht in weerstandsloos geworden baan verwezenlijkt zou kunnen worden, te zeer in beslag genomen om de vraagstukken betreffende de door

van collega EHRENFEST, dat men de eerste proef, die met het klosje genomen was, evengoed met de windingen „parallel" als, gelijk zij geschiedde, met de windingen in „series" kon verrichten. Bij berekening (schattenderwijze en overigens op dezelfde wijze als voor de klos van de vroegere proef te werk gaande) voor een looden ring van een binnenstraal 1,2 cm., van eene dikte 0,3 cm. en van eene breedte 0,35 cm., en aannemende, dat de voor den dunnen looddraad gevonden drempelwaarde van stroomdichtheid ook voor den dikken ring geldt, kwam ik tot de overtuiging, dat zij zeer goed zou kunnen gelukken.

Dit bleek dan ook het geval. De stroom van 320 ampère, die in den ring opgewekt werd, bleef gedurende een half uur op 1°/₀ constant, de stroomdichtheid 30 was bij deze proef dus niet veel kleiner dan zij bij een der proeven met het klosje van looddraad geweest is nl. 49. Dit mag voorloopig beschouwd worden als eene bevestiging van de onderstelling, dat de drempelwaarde van stroomsterkte voor een geleider in hoofdzaak eene drempelwaarde van stroomdichtheid voor de stof van den geleider is.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Med. N° 142*b*. H. KAMERLINGH ONNES en K. HOF: „*Verdere proeven met vloeibaar helium. N. Het* HALL-*effect en de weerstandsverandering in het magnetisch veld. X. Metingen betreffende cadmium, graphiet, goud, zilver, bismuth, lood, tin en nikkel bij waterstof- en heliumtemperaturen.*

§ 1. *Methode.* Deze was dezelfde als die gevolgd bij de metingen dezer serie van H. KAMERLINGH ONNES en BECKMANN (Zie Med. N°. 129*a* enz.) De hier gebezigde notatie is eveneens dezelfde. Wat het HALL-effect betreft, werd zoowel de methode, die bestaat in het meten van den uitslag door dit effect, als de compensatie-methode gevolgd, aangezien de laatste, al zal men er in 't algemeen de voorkeur aan-

inductie in gesloten suprageleiders op te wekken stroomen, (waaronder dat van de nabootsing der diamagnetische polarisatie voor de hand lag), reeds aangevat te hebben of mij daarin te gaan verdiepen. Maar wel was het schrijven van den Heer TAUDIN CHABOT de aanleiding voor mij om toen reeds tot de slotsom te komen, dat men, om door inductie lang aanhoudende stroomen buiten het magneetveld te verkrijgen, een met de eigenaardigheid der suprageleiders rekening houdenden kunstgreep moest toepasssen. Als zoodanig vond ik toen, dat men tot de afkoeling, die den geleider suprageleidend zal maken, eerst dan overgaat wanneer hij zich reeds in het tot uitoefenen van de inductie bestemde veld bevindt. Later is mij gebleken, dat men door partij te trekken van de kennis van de drempelwaarde van den stroom en van de drempelwaarde van het veld omstandigheden kan verwezenlijken, bij welke ook met behulp van op een reeds door afkoeling suprageleidend gemaakte stroombaan uitgeoefende inductie een blijvende stroom buiten het veld verkregen kan worden.

geven, daar verschillende storingen er bij geëlimineerd worden, bij het meten van kleine effecten te veel last oplevert. Als differentiaal-galvanometer diende een van KELVIN met eene volt-gevoeligheid van 5.10^{-8}. Het instrument was gepantserd en volgens JULIUS opgehangen. Wat de weerstand betreft, geschiedde het onderzoek gedeeltelijk in onmiddellijke aansluiting aan de bepaling van het HALL-effect, waarbij dan tevens de weerstand van het daarvoor gebruikte plaatje gemeten werd, gedeeltelijk (met behulp van het compensatietoestel) met draden, die op glimmerblaadjes gewonden waren en met deze loodrecht of evenwijdig aan het veld konden worden gesteld, dit laatste vooral met het doel het belangrijke verschil van het transversale en het longitudinale effect, welk verschil zich vooral bij heliumtemperaturen ontwikkelt, nader te bestudeeren.

§ 2. *Bismuth.* Wij hebben zooals veelal — o.a. ook door KAMERLINGH ONNES en BECKMANN — geschiedt, geperste plaatjes gebruikt. De door STREINTZ bij uit poeder geperste geleiders waargenomen eigenaardigheden in den weerstand deden zich bij onze plaatjes in het HALL-effect — ofschoon zij ook daarin bij hoogere temperaturen voorkwamen — niet meer gevoelen, zoodra de plaatjes onder 0° C. werden afgekoeld.

De plaatjes die bij dit onderzoek dienden, waren in een stalen vorm geperst en in een electrischen oven op circa 200° C. verhit. De korrelige structuur was dan met het vergrootglas nog duidelijk waar te nemen. Het plaatje Bi_{VI} werd zonder bijzondere voorzorgen vervaardigd, bij het plaatje Bi_{VII} werd het Bi nog gedroogd voor

TABEL I.

Bi_{VI}.				
H	$-R$	Weerstand	$-R$	Weerstand
	$T=289°$ K		$T=20°5$ K	
2400 Gauss	7.71	$2.5 \cdot 10^{-3}\ \Omega$		$3.7 \cdot 10^{-4}$
2420 „			42.13	
4800 „	6.68		38.95	
7200 „	6.02		35.44	
9650 „	5.37		33.62	
11800 „			29.76	$1.1 \cdot 10^{-3}$
12000 „	4.65	$3.1 \cdot 10^{-3}\ \Omega$		

TABEL II.

Bi_{VII}				
H	$-R$	Weerstand	$-R$	Weerstand
	T=289° K		T=20°5 K	
2420 Gauss	10.57	$2.4 . 10^{-3}$	80.03	$3 . 10^{-4}$
4800 „	9.48		78.31	
7200 „	8.11		75.15	
9650 „	7.26		72.51	
12000 „	6.28	$3.2 . 10^{-3}$	70.82	$1.6 . 10^{-3}$

het persen. Bi_{VI} gaf een abnormaal hoogeren temperatuurcoëfficient bij hooge temperaturen en had ook na 36 uren verhitting nog geen constanten weerstand aangenomen.

Wat den metastabielen toestand betreft, in welken volgens ERNST COHEN de meeste metalen als mengsel van verschillende modificaties verkeeren, deze bleek ook bij onze proeven. De plaatjes werden in den electrischen oven tot 60° C. of 100° C. verwarmd, en toonden na het afkoelen eenig verschil, wat weerstand en HALL-effect betreft, terwijl het opmerkelijk is, dat dit plaats grijpt, terwijl in het specifiek gewicht geen verandering in de tweede decimaal te constateeren is.

De resultaten worden in de tabellen I en II medegedeeld.

§ 3. *Het* HALL-*effect bij graphiet.* De groote verandering die de eigenschappen van graphiet door kleine bijmengsels reeds ondergaan blijkt duidelijk daaruit, dat bij verschillende soorten graphiet de temperatuur-coefficiënt voor den weerstand zelfs in teeken verschilt.

Bij onze proeven gingen wij uit van fijn graphietpoeder, zooals in de galvanoplastiek gebruikt wordt; vooraf werd het poeder met zuren en alkali behandeld en zorgvuldig gedroogd; het persen geschiedde mede in een stalen vorm. Het aanbrengen der electroden, hetgeen eerst eenige moeielijkheid opleverde, geschiedde op de volgende wijze: nadat het poeder met betrekkelijk zwakken druk voorloopig tot een plaatje geperst was, werd de stempel uit den vorm genomen en zes kleine bolletjes soldeer op het plaatje gelegd vervolgens werd dan met sterken druk geperst. Het gelukte beproevenderwijze tenslotte plaatjes van ongeveer $1/_8$ m.M. dikte te verkrijgen, waarin zich zes puntvormige electroden van ongeveer $1/_2$ m.M. diameter bevonden, die het plaatje over de geheele dikte doorboorden.

Zeer in het oog viel de invloed, die het niet voldoende drogen

van het poeder heeft; plaatjes welke wat het drogen betreft niet aan alle eischen voldeden kwamen eerst nadat de stroom 6 sec.

TABEL III.

Graphiet.			
H	290° K	20°.5 K	14°.5 K
	+ *R*:	+ *R*:	+ *R*:
4800 Gauss	0.68	3.4	1.42
6000 „	0.68		
7200 „		3.39	
8400 „	0.68		1.52
9600 „		2.81	
11800 „	0.74	2.22	1.52

was doorgegaan op hun eindweerstand. De volgende tabellen bevatten de uitkomsten. Opmerking verdient in 't bijzonder dat de temperatuurcoëfficient positief is en dat het HALL-effect van 20° K. tot 14° K. sterk daalt.

§ 4. *Het* HALL-*effect bij cadmium.*

Onderzocht werden twee cirkelvormige uitgewalste Cd-plaatjes, diameter 1 c.M. Het resultaat is bevat in de volgende tabel.

TABEL IV.

Cadmium.			
H	290° K	20°.5 K	14°.5 K
	+ *R*:	+ *R*:	+ *R*:
3000 Gauss		$13.1.10^{-4}$	
3600 „	$4.6.10^{-4}$		
4800 „		$20.2.10^{-4}$	$22.3.10^{-4}$
6000 „	$6.3.10^{-4}$		
7200 „		$20.6.10^{-4}$	$23.4.10^{-4}$
8400 „	$5.9.10^{-4}$		
9600 „		$19.6.10^{-4}$	$22.3.10^{-4}$
11800 „		$17.6.10^{-4}$	$19.1.10^{-4}$
12000 „	$5.5.10^{-4}$		

§ 5. *Het* HALL-*effect bij heliumtemperaturen.*

De methode was dezelfde als bij de vorige metingen. Ter controle werden zoowel bepalingen met het compensatietoestel als met den differentiaalgalvanometer verricht. In het heliumbad werden metingen met vijf plaatjes verricht. Deze waren zoo gekozen, dat zij als vertegenwoordigers van metalen voor welke het HALL-effect een verschillend karakter heeft, beschouwd kunnen worden. Elke groep van zes draadjes van de zes electroden van eenzelfde plaatje vormde een van de andere groepen in den cryostaat volstrekt afgescheiden geheel.

Onderzocht werden:

1. Een tin- en een lood-plaatje; beide metalen zijn bij uiterst lage temperaturen suprageleidend. *Pb* blijft dit zelfs tot een groote drempelwaarde van stroomsterkte. Wij vermelden, dat beide diamagnetisch zijn. De diamagnetische eigenschappen hebben immers zooals door DE HAAS in het licht is gesteld groote beteekenis voor het HALL-effect.

Het HALL-effect is bij waterstoftemperaturen nog zoo klein, dat het aan de meting ontsnapt. Gevonden werd, dat bij 4.°25 K. het HALL-effect zoowel bij *Sn* als bij *Pb* nog zeer goed gemeten kan worden, wanneer het veld groot genoeg is om *gewonen weerstand* te voorschijn te roepen. Laat het veld nog toe, dat het metaal suprageleidend blijft, zoo wordt het HALL-effect evenals de gewone weerstand nul.

2. Een zilverplaatje, als vertegenwoordiger van de groep van metalen, die bij de gewone temperatuur een HALL-coëfficient van de orde van grootte 10^{-4} hebben. Zilver is diamagnetisch en wordt bij heliumtemperaturen niet suprageleidend.

Gevonden werd, gelijk uit de tabel blijkt, dat het HALL-effect ook bij zilver toeneemt wanneer de temperatuur tot 4.°25 K. daalt. Bij nog lagere temperatuur ondergaat het geen verdere verandering, evenmin als de veldlooze weerstand.

3. Een bismuth-plaatje Bi_{VIII}, geperst uit electrolytisch bismuth-poeder. *Bi* vertoont bij waterstoftemperaturen een zeer groot HALL-effect, verandert van 20° K. tot 14° K. nog slechts zeer weinig. *Bi* is het meest diamagnetische metaal.

Gevonden werd, gelijk uit de tabel blijkt, dat het HALL-effect beneden 14° K. niet veel meer verandert. Van 71 bij 20° K. klimt *R* slechts tot 85 bij 4.°25 K.

4. Een nikkelplaatje als vertegenwoordiger der ferro-magnetische

TABEL V.

Metingen in Helium.		
H		R
	1. *Sn* (tin)	
	a. $T = 4°25$ K	
11300 Gauss		$+2.6.10^{-5}$
	b. $T = 2°8$ K	$+9.8.10^{-5}$
	2. *Pb* (lood)	
	a. $T = 4°25$ K	
300 Gauss		$< 6.10^{-5}$
1000 „		$< 2.10^{-5}$
5000 „		$+0.8.10^{-4}$
11300 „		$+1.8.10^{-4}$
	b. $T = 2°8$ K	
300 Gauss		$< 6.10^{-5}$
11300 „		$+1.3.10^{-4}$
	3. *Ag* (zilver)	
	a. $T = 4°25$ K	
11300 Gauss		16.10^{-4}
	b. $T = 2°8$ K	
11300 „		16.10^{-4}
	4. *Ni* (nikkel)	
	a. $T = 4°25$ K	
1300		$< 5.10^{-5}$
11300		$< 1.10^{-5}$
	b. $T = 2°8$ K	
11300		$< 1.10^{-5}$
	5. *Bi*	
	$T = 4°25$ K	
1000 Gauss		86.3
5000 „		84.2
11300 „		85.7

metalen. Het HALL-effect bij *Ni* vertoont bij hoogere temperaturen verzadigingsverschijnselen op grond van de magnetisatie van het *Ni* (Comm. N°. 129, 130, 132). Het is ook bij waterstoftemperaturen nog gemakkelijk te meten. Bij heliumtemperaturen wordt het HALL-effect nul, terwijl toch de weerstand van het plaatje nog aanzienlijk is. Waarschijnlijk staat dit hiermede in verband, dat de magnetisatie van het nikkel niettegenstaande het reeds vrij aanzienlijke veld nog slechts gering is.

De resultaten zijn vereenigd in tabel V.

§ 6. *Verandering van den weerstand in het magnetische veld.* Deze is in 't bijzonder bij heliumtemperaturen zeer groot, zijn echter ook bij 20° K. nog goed te meten. In 't algemeen is er een verschil tusschen het longitudinale en het transversale effect, dat in 't bijzonder bij heliumtemperaturen duidelijk te voorschijn treedt.

Wij geven deze uitkomsten in den vorm van kromme lijnen (fig. 1 tot 6) op welke ook de getalwaarden voldoende nauwkeurig volgens de bij de teekening aangegeven schaalwaarde zijn af te lezen. De metingen zijn voorloopig bij waterstoftemperaturen zoowel als bij heliumtemperaturen nog slechts tot 12000 Gauss gegaan. Zij zullen echter in 't bijzonder bij waterstoftemperaturen ook tot hoogere veldsterkte worden uitgestrekt.

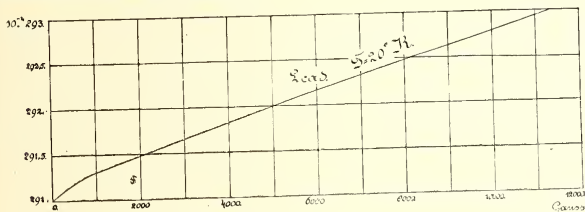


Fig. 1.

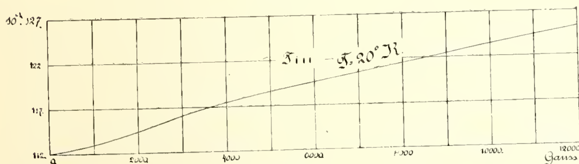


Fig. 2.

Fig. 1 en 2 bevatten de uitkomsten betreffende den weerstand van *Pb* en *Sn* in een magnetisch veld. Het verschil tusschen het

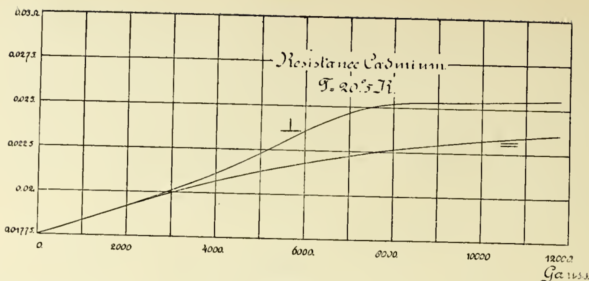


Fig. 3.

longitudinale en het transversale effect was niet grooter dan de fouten bij de meting. De abscis geeft de verhouding van den weerstand tot die bij 0° C.



Fig. 4.

Fig. 3 en 4 geven het longitudinale en het transversale effect voor *Cd* en voor *Pt*. De abscissen geven direct den weerstand in Ohms.

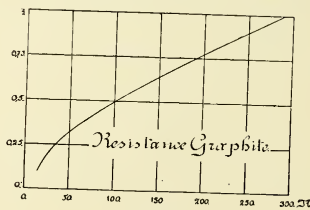


Fig. 5.

Fig. 5 en 6 bevatten de resultaten betreffende graphiet en wel Fig. 5 de afhankelijkheid van den weerstand van de temperatuur, Fig. 6 van het magnetische veld.

Wij hebben nog metingen verricht betreffende den weerstand van een plaatje uit ongezuiverd graphiet. Deze zijn echter nog niet

Fig. 6.

afgesloten en zullen eerst later medegedeeld worden tegelijk met metingen over polarisaties die misschien bij geperst graphiet optreden.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan: Meded. N°. 142*d* uit het Natuurkundig Labaratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES en H. A. KUYPERS. „*Metingen over de capillariteit van vloeibare waterstof.*"

Voor de bepaling van de capillariteitsconstante van vloeibare waterstof in aanraking met haar verzadigden damp werd gebruik gemaakt van de methode der capillaire opstijging. De toestellen zijn in hoofdzaak ingericht op de wijze, die in Comm. N°. 18 voor vloeibare gassen gekozen werd. Op Plaat I A Comm. N°. 107*a* ziet men het gedeelte van den toestel (bij g_2 is de buis, in fig. 1 afgebeeld, ingekit), dat dient om het gas in de wijde proefbuis fig. 1, waarbinnen zich de capillair bevindt, te condenseeren.

Fig. 1.

Voor de stralen van de doorsneden der buizen werd door calibratie met kwik gevonden:

straal van de capillair, inwendig $r = 0{,}03316$ cM.
„ „ „ „ , uitwendig $r_1 = 0{,}0801$ „
„ v. d. omgevende buis, inwendig $R = 0{,}554$ „

Stijghoogte. De aflezingen van de stijghoogten leverden, daar door verschillende glazen en baden heen moest worden ingesteld, eenige moeielijkheid op. Zij werden met een kathetometer gemeten en wel, om de juistheid der aflezingen te beoordeelen, de eene maal, zoodat deze gebruikt werd om de afstanden af te lezen op eene m.M. verdeeling, die

op de capillair geëtst was en de andere maal rechtstreeks met de schaal van den kathetometer. Nadat gebleken was, dat er geen verschil bestond tusschen de op beide wijzen gemeten stijghoogten, werden deze later alleen met de schaal van den kathetometer gemeten. Tengevolge van opstijgende gasbellen in den cryostaat waren namelijk de verdeelstrepen op de capillair zelf moeielijk te zien, wanneer de gassen zich in den cryostaat bevonden.

Temperatuur. De temperatuur werd met behulp van de dampspanningskromme (H. KAMERLINGH ONNES en W. H. KEESOM, Comm. N°. 137*d* tabel p. 41) afgeleid uit den druk van den damp van het waterstofbad.

Waarnemingen. De gemeten stijghoogten en de verschillende er bij behoorende temperaturen van de waterstof zijn vereenigd in de volgende tabel. Herhaalde waarnemingen hebben doen zien, dat de nauwkeurigheid van de aflezing van de stijghoogte op $\frac{2}{1000}$ te stellen is.

TABEL I.

Temperatuur in KELVIN-graden	Stijghoogte in cM.
20.40	1.616
18.70	1.794
17.99	1.869
16.16	2.064
14.78	2.209

Deze waargenomen stijghoogten (h) moeten met behulp van de volgende formules voor de kromming der oppervlakken gecorrigeerd worden: 1°. de correctie voor den meniscus in de nauwe buis bedraagt[1]) $\frac{r}{3}$; 2°. de correctie voor den ringvormigen meniscus bedraagt (VERSCHAFFELT Comm. N°. 18)

$$h' = \left(h + \frac{r}{3}\right) \frac{\dfrac{2d}{(R-r_1)^2}}{\dfrac{1}{r} - \dfrac{2d}{(R-r_1)^2}}$$

Voor deze formule is de hoogte van den ringvormigen meniscus noodig, als kleine as van de snijellips met een meridiaanvlak. Deze

[1]) LAPLACE, Méc. Cél. Tome X, Supp § 5, Paris 1805.
id. , Oeuvres Tome IV, p. 415, Paris 1845.
ALLAN FERGUSON, Philos. Mag., p. 128, (6) 28. 1914.

hoogte was bij de gebruikte belichting niet nauwkeurig te meten. Later hopen wij door nadere meting de grootte te bepalen voor eene

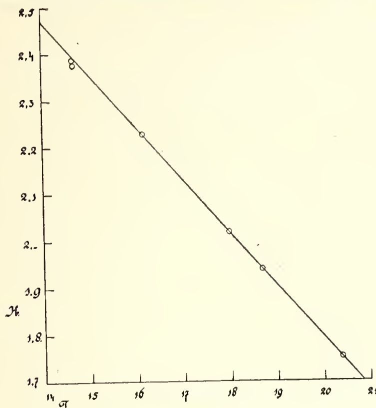


Fig. 2.

eventueele correctie; met voorloopig voldoende benadering is de doorsnede hier als een cirkel genomen. De gecorrigeerde waarden staan in kolom 6 van Tabel II.

Wanneer de stijghoogte als functie van de temperatuur wordt uitgezet, geeft dit — fig. 2 — een rechte lijn. De hieruit bepaalde constanten geven de formule

$$H = -\ 0{,}1124\ T + 4{,}044.$$

Deze formule geeft voor $H = 0 \quad T_{H=0 \text{ extrap.}} = 35{,}98\ K$.

Nemen wij aan, dat de kritische temperatuur is $T_k = 31{,}11\ K$ (gemiddelde uit DEWAR-OLSZEWSKI-BULLE), dan zien we, dat de formule, zooals te verwachten was, in de nabijheid van het kritisch punt niet meer geldt en dat de kromme, welke de temperatuurafhankelijkheid voor H geeft, convex naar de temperatuuras moet wezen.

Het verschil $T_{H=0 \text{ extrap.}} - T_k$ bedraagt voor waterstof

$$T_{H=0 \text{ extrap.}} - T_k = 3{,}87.$$

Wordt $T_{H=0 \text{ extrap.}} - T_k$ door de kritische temperatuur gedeeld, dan verkrijgt men de positieve waarde $\dfrac{3{,}87}{32{,}1} = 0{,}125$. Ook bij CH_3Cl [1]) en aethylaether [2]) verkrijgt men op overeenkomstige wijze eene positieve waarde. [3])

[1]) Naar metingen van J. VERSCHAFFELT, zie A. v ELDIK, Comm. N⁰. 39, p. 14.

[2]) E. C. DE VRIES, Comm. N⁰. 6.

[3]) De overeenkomstige getallen (echter afgeleid uit niet correspondeerende temperatuurgebieden) zijn respectievelijk 0,038 en 0,017.

Oppervlaktespanning. Uit de stijghoogten verkrijgt men de oppervlaktespanning ψ_σ met behulp van de volgende formule:

$$H = \frac{2\psi_\sigma}{(\varrho_{\text{liq.}} - \varrho_{\text{vap.}})\, g} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R - r_1}\right).$$

TABEL II.

Temp.	h	Meniscus correctie boven	Meniscus correctie beneden	H	ϱ liq.	ϱ vap.	ϱ liq. — ϱ vap.	ψ_σ waarg. dyn./cM.	$W—R$
20.40° K	1.616	0.011	0.122	1.749	0.0708	0.0013	0.0695	2.12^6	—0.01^1
20.39^5	1.617	11	122	1.750	708	13	695	2.127	—0.01^1
20.39	1.619^5	11	122	1.752^5	708	13	695	2.130	—0.00^9
18.70	1.794	11	136	1.941	726	08	718	2.43^8	—0.00^5
17.99	1.869	11	141	2.021	733^5	05	728^5	2.57^5	+0.00^4
16.16	2.064	11	156	2.231	751	03	748	2.91^9	+0.01^9
14.68^5	2.199	11	166	2.376	764	02	762	3.167	+0.00^4
14.66	2.209	11	167	2.387	764	02	762	3.18^2	+0.01^5

De dichtheden van vloeibare waterstof zijn ontleend aan de waarnemingen van H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN (Comm. N°. 137*a*).

Voor de berekening van de dichtheden van den damp is gebruik gemaakt van de — aan de metingen van H. KAMERLINGH ONNES en W. J. DE HAAS (Comm. N°. 127*c*) ontleende — waarden van den tweeden viriaal-coefficient.

Met deze gegevens werden de volgende waarden van ψ_σ berekend.

De kolom $W—R$ geeft de verschillen van $\psi_{\sigma\,\text{waarg.}}$ met waarden van ψ_σ, berekend uit de formule van VAN DER WAALS:

$$\psi_\sigma = A\,(1-t)^B$$

met

$$A = 5{,}792$$
$$B = 0{,}9885$$

Uit de voor B gevonden waarde blijkt, dat ψ_σ als functie van T vrijwel een recht verloop heeft.

De constante van EÖTVÖS van waterstof vertoont eene belangrijke afwijking van de waarde 2,12, die door RAMSAY en SHIELDS [1]) als gemiddelde van een aantal normale stoffen werd gevonden. In tabel III zijn de waarden van $k_{\text{Eö}}$ van een paar dier stoffen, alsmede van eenige vloeibare gassen vereenigd. Zooals in noot 381 Supplement N°. 23 door KAMERLINGH ONNES en KEESOM werd opgemerkt, vormen deze stoffen in dit opzicht eene reeks, die over het geheel genomen (echter met afwijkingen, die aan bijzonderheden in de wet der moleculaire attractie kunnen worden toegeschreven, zie bv. zuurstof in Tabel III), volgens de kritische temperatuur voortschrijdt.

TABEL III.

Aethylaether [2])	2.1716
Benzol [2])	2.1043
Argon [3])	2.020
Stikstof [3])	2.002
Kooloxyde [3])	1.995
Zuurstof [3])	1.917
Waterstof	1.464

Berekening van de constante k' uit de formule van EINSTEIN [4])

$$\left[\left(\psi_\sigma - T\,\frac{d\psi_\sigma}{dT}\right) v_{\text{liq. }M}^{\frac{2}{3}} = k'\,(\lambda_{M_p=1} - RT)\right]_{T=20{,}33}$$

geeft voor waterstof

$$7\ 34 \times 10^{-9}$$

Dat waterstof eene aanmerkelijk grootere waarde van k' heeft dan de door EINSTEIN voor benzol berekende, zou met het oog op zijne afleiding er op kunnen wijzen, dat de straal van de werkingssfeer der waterstofmoleculen grooter is dan voor stoffen als benzol.

1) J. chem. Soc. 63 (1893); ZS. f. physik. Chem. 12 (1893).
2) RAMSAY en SHIELDS ZS. f. physik. Chem. 12 (1893), 15 (1894).
3) BALY en DONNAN, Journ. chem. soc. 81 (1902).
4) A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. 4. 34, 1911.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 142*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST: „*Over den electrischen weerstand van zuivere metalen enz.* IX. *De weerstand van kwik, tin, cadmium, constantaan en manganin tot temperaturen die met vloeibare waterstof verkregen worden en bij het kookpunt van helium.*

§ 1. *De weerstand van draden van vast kwik.*

Verschillende kwikweerstanden werden met den differentiaalgalvanometer volgens de methode van KOHLRAUSCH eerst in vloeibare zuurstof, vervolgens bij een reeks andere temperaturen met den

T	$W_{obs.}$	$W_{calc.}$	ΔW
< 4.19	suprageleider		
4.19	0.0560	0.479	0.421
4.27	0.0600	0.489	0.429
4.33	0.0636	0.496	0.432
4.37	0.0656	0.500	0.434
14.57	0.9390	1.667	0.728
15.78	1.069	1.806	0.737
17.89	1.298	2.047	0.749
20.39	1.563	2.333	0.770
80.92	8.086	9.261	1.175
90.13	9.088	10.316	1.228
116.52	12.000	13.337	1.337
122.81	12.694	14.056	1.362
132.72	13.800	15.190	1.390
141.83	14.855	16.233	1.378
154.22	16.354	17.651	1.297
165.80	17.806	18.976	1.170
184.92	20.311	21.164	0.853
218.69	24.716	25.029	0.313
233,53	26.694	26.731	0.037
234.16	26.800	26.800	0.000

standaardplatinaweerstandsthermometer Pt_I' van het Laboratorium vergeleken.

Het resultaat dezer metingen was (T = temperatuur op de KELVIN-schaal d. w. z. $T_{0^\circ C.} = 273.09$)

In kolom 3 zijn opgenomen de waarden, die men verkrijgen zou wanneer de weerstand van het smeltpunt tot het absolute nulpunt lineair afnam:

$$W_{\text{calc.}} = \frac{T}{T_s} W_s = \frac{T}{234.16} 26.800 = 0.11445\, T.$$

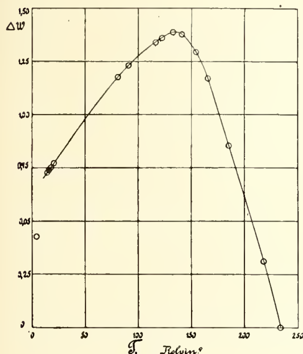


Fig. 1.

De afwijking van het werkelijk verloop van den weerstand van het met deze lineaire formule berekende vindt men in kolom 4. Deze afwijkingen zijn ook in de bijgaande figuur geteekend. De betrekking tusschen electrischen weerstand en temperatuur blijkt zeer samengesteld te zijn.

§ 2. *Direkte bepaling van de weerstandsverandering bij het smeltpunt.*

Bij een tweetal weerstanden, die zonder hulpbad bevroren waren, werd de weerstandsverandering bij het smelten direkt gemeten. De eerste bestond uit een nauwe capillair met kwik gevuld, doorsnede ± 0,0015 mm². Bij −49.88 was de weerstand 25.095 Ω. Onmiddellijk boven het smeltpunt 115.0 Ω.

$$\text{De verhouding } \frac{w_{liq}}{w_{sol}} = 4.66.$$

De tweede capillair had een doorsnee van 0.43 mm². Hierbij werd het verhoudingsgetal 4,50 gevonden.

Als voorloopige waarde voor het smeltpunt werd − 38°.93 C. gevonden.

§ 3. *Indirekte bepaling van de weerstandsverandering bij het smeltpunt.*

Bij de vele metingen van kwikweerstanden in vloeibaar helium werd steeds ook de weerstand bij kamertemperatuur gemeten. Met behulp van het in § 1 aangegeven verloop van den weerstand van een draad van vast kwik en het bekende gedrag van vloeibaar kwik, werd telkens de verhouding $\frac{w_{liq}}{w_{sol}}$ berekend.

De bevriezing vond hier telkens zeer langzaam plaats daar de kwikweerstand in een vacuumglas hing dat van buiten afgekoeld werd. Gevonden werd:

23	Mei	1911	4.40	
30	,,	,,	4.63	
27	Oct.	,,	4.41	
			4.84	
12	Jan.	1912	4.30	w_{50}
			5.06	w_{130}
17	Febr.	,,	4.69	
			4.19	
22	,,	,,	4.30	
14	Juni	,,	4.37	
			4.90	

Daar waarschijnlijk het grootste aldus verkregen getal de juiste waarde van de bedoelde verhouding het meest nabijkomt, zal men dus niet ver van de waarheid zijn wanneer het verhoudingsgetal 5 wordt aangenomen.

Deze uitkomst is ook gevonden door BALTRUSZAJTIS [1]), die als hoogste waarde bij zijn metingen 4.90 verkreeg.

Merkwaardig is het verder, dat de verhouding van de verandering met de temperatuur voor vast en vloeibaar kwik ook $\pm$ 5 is, zoodat de weerstandstoename per graad bij het smelten ongeveer constant blijft.

§ 4. *Eenige metingen van weerstandsverandering van metalen en legeeringen met de temperatuur.* [2])

a. Doel. Voornamelijk ter orienteering over het verloop der weerstanden van verschillende metaaldraden tot in het gebied der heliumtemperaturen werd verder een reeks van metingen uitgevoerd. Het doel dezer metingen was een metaal of een metaallegeering te vinden die tot de laagste heliumtemperaturen als weerstandsthermometer gebruikt zou kunnen worden. De resultaten dezer metingen vindt men samengesteld in figuur 2. Opmerkelijk is het gedrag van manganin en constantaan. (Zie Med. N°. 142*c* § 2). Terwijl bij koper, tin, ijzer en cadmium in het gebied der laagste temperaturen geen verandering in den weerstand meer kon aangetoond worden bleek de weerstand van manganin vanaf de laagste zuurstoftemperaturen tot in het gebied der heliumtemperaturen vrij sterk en rechtlijnig met de temperatuur te veranderen, zoodat naast constantaan, waarvan de bruik-

[1]) A. BALTRUSZAJTIS, Cracovie Bull. Acad. Nov. 1912.

[2]) Verg. H. KAMERLINGH ONNES en J. CLAY, Comm. N°. 107*c*.

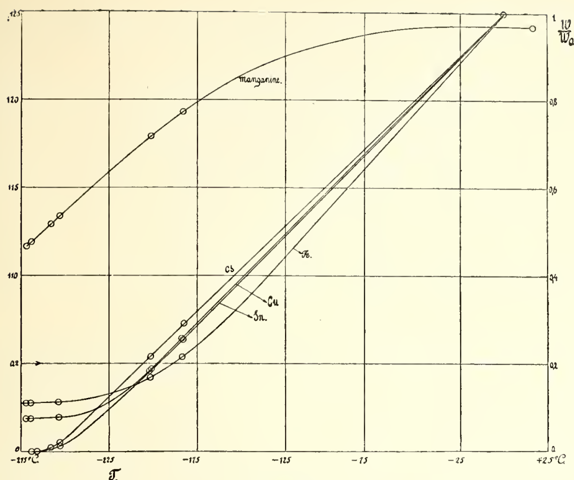


Fig. 2.

baarheid reeds vroeger was gebleken (zie Med. N°. 142*c* § 2), ook draden van manganin in dit temperatuurgebied als weerstandsthermometer gebruikt zouden kunnen worden.

b. Zuiver cadmium en zuiver tin. Zuiver cadmium (KAHLBAUM) werd evenals het kwik in een glazen buis gegoten. Van het tin (KAHLBAUM) werd op de draaibank een dunne draad gesneden.

t	Weerstand tin	t	Weerstand cadmium
16.5	271.10^{-3}Ω	16.6	76.7 10^{-3}Ω
−183.2	66.2	−183.2	20.9
−201.4	46.9	−201.2	15.7
−252.9	2.99	−252.9	1.45
−258.3	1.18	−258.3	0.58
−268.9	0.132	−268.9	0.032

c. Koper en ijzer. De koperdraad bestond uit electrolytisch handelskoper [1]). Het ijzer was uit Zweden (Kolswa II) afkomstig. Het

[1]) Veel zuiverder koper werd door W. MEISSNER gebruikt (Verh. D. Phys. Ges. (16), 262, 1914). Bij zijn metingen was de weerstand bij het kookpunt van vloeibare waterstof slechts 0,26 % van den weerstand bij 0° C.

werd reeds door Dr. B. Beckman voor metingen betreffende den invloed van het magneetveld op den weerstand gebruikt.

t	W_{koper}	W_{ijzer}
— 183.7	34.5	3.90
— 201.7	24.7	3.05
— 253.5	10.5	2.04
— 269.5	10.0	2.00
— 272.0	10.0	2.00

De weerstand nadert hier een bepaalde grenswaarde, zooals dit vroeger ook voor andere niet geheel zuivere metalen was waargenomen (Med. No. 119).

d. Constantaan en manganin. De temperatuurcoefficient van constantaan, die zelfs tot in het zuurstofgebied slechts uiterst gering is, neemt in het gebied der waterstoftemperaturen vrij sterk toe, zoodat constantaandraden in dit gebied gelijk vooral in dat der heliumtemperaturen (zie Med. N°. 142*c*), goed bruikbare thermometers zijn.

T	$W_{constantaan}$	$T_{ber.}$	$T - T_{ber.}$
90.75	145.680		
65.18	144.320		
20.36	138.259	20.36	0.00
18.98[5]	137.988	19.00	—0.01
17.33	137.662	17.37	- 0.04
15.83	137.355[5]	15.83	0.00
14.32	137.050	14.30	0.02

T_{ber} zijn de waarden die men met behulp van een lineaire formule van de gedaante $t = a + bw$ door de punten 20°36 en 15°.83 gelegd in het waterstofgebied kan berekenen. De afwijking bedraagt niet meer dan $^4/_{100}$° en toont zoodoende wel de bruikbaarheid van constantaandraden als thermometers in 't waterstofgebied, waar de platinathermometer omslachtige calibraties zou eischen (Vergelijk verder Med. No. 142*c*.)

θ	$W_{manganin}$
16°.5 C	124.20
—183.0	119.35
—201.7	117.90
—253.3	113.42
—258.0	112.91
—269.0	111.92
—271.5	111.71

e. Goud. Ten behoeve van metingen betreffende specifieke warmten, over welke spoedig bericht zal worden, zijn bij een groot aantal punten in het gebied der zuurstoftemperaturen en der waterstoftemperaturen met een gouddraad weerstandsbepalingen verricht, die toelaten de bruikbaarheid van den goudthermometer in dit gebied beter te beoordeelen. Zij toonen aan dat in het gebied van gereduceerde temperaturen van zuurstof (voornamelijk beneden — 200° C.) zich bij den goudthermometer niet de moeilijkheden voordoen die den platinathermometer voor dit gebied vrij wel onbruikbaar maken. (Verg. Med. N°. 141*a* § 6 en fig. 2).

T	Weerstand van goud
14°.18 K	0.2910
15.83	0.3037
17.30	0.3190
19.00	0.3412
20.35	0.3621
65.18	2.2901
72.58	2.6763
83.31	3.2312
87.99	3.4710
90.75	3.6110

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 142c uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST: „*Verdere proeven met vloeibaar helium. M Voorloopige bepaling der soortelijke warmte en van het warmtegeleidingsvermogen van kwik bij temperaturen, die met vloeibaar helium verkregen kunnen worden, benevens eenige metingen van thermokrachten en weerstanden ten behoeve van deze onderzoekingen*

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen.)

Bij de rondvraag geeft de Heer A. F. HOLLEMAN het Bestuur in overweging over te gaan tot eene herziening van de in 1904 door de Afdeeling aangenomen bepaling, waarbij is vastgesteld om voor het opnemen in het Zittingsverslag van mededeelingen, ingezonden door niet-leden der Akademie, als eisch te stellen dat het aanbieden dier mededeelingen moet gedaan worden door twee leden der Afdeeling, die zich daarvoor aansprakelijk stellen. Hij acht een herziening van die bepaling noodzakelijk geworden, omdat, naar zijne overtuiging, gebleken is dat de daarin vervatte maatregel in de praktijk niet aan het doel beantwoordt.

De Voorzitter verklaart dat het Bestuur bereid is de door den Heer HOLLEMAN bedoelde herziening te overwegen en na de vacantie een voorstel te doen om zooveel mogelijk aan de geopperde bezwaren tegemoet te komen.

Voor de boekerij worden ten geschenke aangeboden:

1. door den Heer ERNST COHEN een exemplaar van „*Tables annuelles internationales de constantes et données numériques.*" Tome III. (Année 1912).

2. door den Heer F. A. F. C. WENT een exemplaar der dissertatie van den Heer W. H. ARISZ: „*Onderzoekingen over fototropie*" en der dissertatie van Mej. L. C. DOYER: „*Energie-omzettingen tijdens de kieming van tarwekorrels.*"

3. door den Heer H. ZWAARDEMAKER een exemplaar der dissertatie van den Heer L. ARISZ: „*Sol- en geltoestand van gelatineoplossingen*" en der dissertatie van den Heer H. PLANTEN: „*Over de prikkelbaarheid van de zenuw.*"

4. door den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN een exemplaar van het werk van den Heer J. VOÛTE: „*Doppelsternmessungen angestellt am Fadenmikrometer des* $10^1/_2$-*zölligen Refraktors von* 1910 *Aug. bis* 1913 *Juni.*" (Aus Band X der Annalen der Sternwarte in Leiden).

De vergadering wordt gesloten.

(31 Juli, 1914).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 26 September 1914.

DEEL XXIII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren H. Zwaardemaker en F. A. H. Schreinemakers dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Marine dd. 7 Juli 1914 ter begeleiding van eenige overdrukken van tijdschriftartikelen, waarin gehandeld wordt over eene uitvinding van den ingenieur Ulivi en van anderen, die tot gelijksoortige resultaten zouden gekomen zijn.

De Minister acht het van gewicht eenige zekerheid te erlangen omtrent de gepubliceerde resultaten van deze uitvinding en verzoekt in deze aangelegenheid de voorlichting der Kon. Akademie.

De Voorzitter stelt de missive des Ministers met de bijlagen in handen van de Heeren H. Haga, W. H. Julius en J. P. Kuenen met verzoek in de volgende vergadering daarover van advies te dienen.

3°. Een schrijven namens H.H. Administrateuren van het P. W. Korthalsfonds dd. 4 Juli 1914 met bericht dat zij uit de renten van dit fonds een som van *f* 600.— overmaken, die als tweejaarlijksche prijs tot bevordering der kruidkunde is aangewezen en ditmaal, in overeenstemming met het advies der wis- en natuurkundige Afdeeling van de Akademie, bestemd is als bijdrage voor de uitgave van een catalogus der bibliotheek van de Nederlandsche botanische Vereeniging.

Aan H.H. Administrateuren werd bericht gezonden van de ont-

vangst van dit bedrag, dat vervolgens aan den penningmeester der Ned. botanische Vereeniging is overgedragen.

4°. Een schrijven van den stichter van het Zoölogisch Insulinde-fonds met bericht dat hij ten bate van dit fonds weêr een bedrag van *f* 2000.— doet toekomen.

Namens de Akademie is den schenker dank gezegd voor deze ruime bijdrage en voor het hernieuwde blijk van zijn warme belangstelling in het bevorderen der wetenschap.

Alvorens over te gaan tot de wetenschappelijke werkzaamheden, acht de Voorzitter het niet ongepast met een enkel woord te wijzen op den hoog ernstigen tijd, dien wij in deze dagen beleven en in herinnering te brengen dat er sinds de Juni-vergadering dezer Afdeeling van de Akademie, veel gebeurd is dat ons allen met diepe droefheid en zorg vervult. Toch — meent spreker — is het goed dat het wetenschappelijk onderzoek, al treedt het op den achtergrond, voortgezet wordt. Wij kunnen ons gelukkig achten dat wetenschappelijk werk voor velen nog mogelijk is gebleven in ons land, dat tot heden voor den ramp des oorlogs gespaard mocht worden. Wij zien met vurig verlangen uit naar het aanbreken van betere tijden, waardoor de onderbroken arbeid der wetenschap zal kunnen hervat worden ook buiten onze landsgrenzen.

Vervolgens verwelkomt de Voorzitter twee der aanwezigen, die, na een korter of langer verblijf in Ned. Oost-Indië, teruggekeerd zijn naar Nederland en thans, na hun terugkeer, voor 't eerst weer een zitting der Akademie bijwonen, n.l. den Heer J. C. Koningsberger, Correspondent der Afdeeling, met verlof in Nederland vertoevende, en het lid der Afdeeling, den Heer J. Boeke, pas thuisgekomen van een studiereis van enkele maanden.

Natuurkunde. — De Heer H. A. Lorentz doet eene mededeeling: *„Opmerkingen over de theorie der eenatomige gassen."*

§ 1. Verschillende natuurkundigen hebben in den laatsten tijd de theorie der quanta op gasvormige lichamen, in het bijzonder op eenatomige gassen toegepast. Men kan zeggen dat deze beschouwingen, hoezeer zij ook uiteenloopen, ten doel hadden, eene uitdrukking voor de entropie S van het gas, als functie van het volume v en de energie E op te stellen. Is men daarin geslaagd, dan geven de bekende thermodynamische betrekkingen

$$\frac{\partial S}{\partial E}=\frac{1}{T}\ ,\quad \frac{\partial S}{\partial v}=\frac{p}{T}$$

ook de temperatuur T en den druk p als functien van E en v. Men kan dan ook het verband tusschen p, v en T, d.w.z. de toestandsvergelijking vinden, en evenzoo het verband tusschen v, T en E, waaruit de soortelijke warmten kunnen worden afgeleid.

Zooals bekend is leidt de klassieke thermodynamica voor een ideaal eenatomig gas tot de formule

$$S=kN\,(log\,v+\frac{3}{2}\,log\,E)+a\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin N het aantal molekulen, k de bekende coëfficient van PLANCK, en a een onbepaalde constante voorstelt. Op de zooeven aangegeven wijze volgt daaruit

$$pv=kNT\quad , \quad E=\frac{3}{2}\,kNT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

De nieuwe beschouwingen onderscheiden zich nu van de vroegere thermodynamica hierdoor, dat zij voor de entropie een geheel bepaalde waarde, zonder onbepaalde constante opleveren, hetzij daarbij de wijze waarop v en E in de formule voorkomen blijft zooals in (1), of door een meer ingewikkelde wordt vervangen. In het eerste geval wordt alleen de waarde van a, die men wel naar het voorbeeld van NERNST, de „chemische constante" van het gas noemt, vastgesteld, maar blijven de vergelijkingen (2) gelden. In het tweede geval worden deze gewijzigd.

Wat het middel betreft, waardoor men de entropie bepaalt, dit is steeds de formule van BOLTZMANN

$$S = k\,log\,W,$$

waarin W de „waarschijnlijkheid" van den beschouwden toestand voorstelt. Aan de geldigheid dezer betrekking kan, in het algemeen gesproken, geen twijfel bestaan, en zij is zeker een van de belangrijkste stellingen der tegenwoordige natuurkunde. Echter kan men bij de toepassing wel eens op moeilijkheden stuiten als men voor de vraag staat, naar welke regels de waarde van W moet worden vastgesteld.

§ 2. Men kan den toestand van het gas bepalen door de coördinaten van de N molekulen en de componenten hunner hoeveelheden van beweging, en men kan deze grootheden als de coördinaten van een punt in een $6N$-dimensionale uitgebreidheid R_{6N}, de „phase-uitgebreidheid" opvatten. Het deel van deze laatste, dat beant-

woordt aan een voorgeschreven waarde van het volume, en aan waarden der energie tusschen E en $E + dE$, welk deel men een oneindig dunne laag kan noemen, zal een bepaalde, met dE evenredige grootte hebben. Zij deze grootte, in deze of gene eenheid uitgedrukt, ΩdE. Dan komt men, door W evenredig met Ω te stellen, werkelijk met behulp der betrekking van BOLTZMANN tot de formule (1).

Men heeft nl. wanneer men voor de eenheid van uitgebreidheid in R_{6N} een kubus neemt, waarvan de ribben evenwijdig aan de coördinaat-assen loopen, en de lengte 1 hebben,

$$\Omega = \frac{(2\pi Em)^{3/2 N - 1} \cdot 2\pi m v^N}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N\right)}, \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

waarin m de massa van een molekuul voorstelt [1]).

Stelt men nu $W = C\Omega$, met de bedoeling dat de factor C voor alle toestanden van het gas dezelfde waarde zal hebben, en laat men in de uitdrukking voor $k \log \Omega$ alle termen weg, die niet den factor N bevatten, hetgeen geoorloofd is daar N zeer groot is [2]), dan komt er

$$S = kN \left\{ \frac{3}{2} \log (2\pi Em) + \log v - \frac{3}{2} \log \left(\frac{3}{2} N \right) + \frac{3}{2} \right\} + k \log C,$$

wat met (1) overeenstemt, als men

$$a = \frac{3}{2} kN \left\{ \log (2\pi m) - \log \left(\frac{3}{2} N \right) + 1 \right\} + k \log C$$

stelt.

§ 3. Ten einde de waarschijnlijkheid van verschillende toestanden

---

[1]) Men kan het gebied ΩdE in de phase-uitgebreidheid ontbinden in een gebied in de configuratie-uitgebreidheid en een gebied in de uitgebreidheid der hoeveelheden van beweging; de getalwaarden van deze beide moeten met elkaar worden vermenigvuldigd. Het eerste gebied is v^N en voor het tweede kan men schrijven $\frac{dK}{dE} dE$, als K het deel der laatstgenoemde uitgebreidheid is, waarin de energie beneden E ligt. K is een 3 N-dimensionale bol met den straal $(2Em)^{1/2}$ en men heeft dus

$$K = \frac{(2\pi Em)^{3/2 N}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N + 1\right)}.$$

[2]) Men kan dus $\Gamma\left(\frac{3}{2} N\right)$ vervangen door $\left(\frac{3N}{2e}\right)^{3/2 N}$.

van het gas te beoordeelen kan men zich voorstellen dat de toestand door een loterij, waarbij briefjes met verschillende nummers uit een vaas getrokken worden, bepaald wordt. Dit kan zoo worden ingericht, dat achtereenvolgens voor elk molekuul een briefje wordt getrokken en dat het nummer daarvan de plaats en den bewegingstoestand van het molekuul aanwijst. Beschouwt men voor elk molekuul de coördinaten van het middelpunt en de componenten der hoeveelheid van beweging als de coördinaten in een zes-dimensionale ruimte R_6, dan geeft het briefje dus aan, waar in deze ruimte het punt komt te liggen, dat de plaats en den bewegingstoestand van het molekuul voorstelt, of, zooals wij kortheidshalve zullen zeggen, welke plaats in R_6 het molekuul inneemt.

PLANCK[1]) heeft nu het grondbegrip van de theorie der quanta ingevoerd door zich voor te stellen dat de ruimte R_6 in gelijke eindige gebieden van bepaalde grootte G verdeeld is, en dat door de loterij alleen bepaald wordt, in *welk* dezer gebieden het molekuul zal komen. Of het molekuul in het eene of het andere punt van het door de loterij aangewezen gebied komt, bepaalt hij *niet* door een waarschijnlijkheidsbeschouwing; inplaats daarvan neemt hij aan dat alle molekulen, die in eenzelfde gebied G komen, daarover gelijkmatig verspreid worden. Door nu op dezen grondslag een zekere uitdrukking op te stellen, waaraan hij de waarschijnlijkheid niet alleen *evenredig*, maar *gelijk* acht, komt hij tot een formule voor de entropie, die geen onbepaalde additieve constante bevat.

Wij behoeven over de berekeningen van PLANCK niet uit te weiden. Het is voldoende op te merken dat de phase-uitgebreidheid R_{6N}, waarvan in § 2 sprake was, kan worden opgevat als samengesteld uit de N phasenruimten R_6, die elk op één molekuul betrekking hebben, en dat aan de verdeeling van elke R_6 in gebieden van de grootte G een verdeeling van R_{6N} in gebieden van de grootte G^N beantwoordt. Men verkrijgt nu de einduitkomst van PLANCK, wanneer men de grootte der in § 2 genoemde aan dE beantwoordende laag uitdrukt in het gebied G^N als eenheid, en vervolgens W niet alleen evenredig met, maar gelijk aan Ω stelt.

In plaats van (3) komt nu

$$\Omega = \frac{(2\pi E m)^{3/2 N - 1} \cdot 2\pi m v^N}{\Gamma\left(\frac{3}{2} N\right) \cdot G^N} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

[1]) PLANCK, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl. (1913), p. 125; Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität (Wolfskehl-Kongress, 1913), p. 1.

en men vindt, door dit in de formule van BOLTZMANN voor W te substitueeren en weder alle termen weg te laten, die niet N als factor bevatten,

$$S = kN\left\{\frac{3}{2}\,log\,(2\pi\,Em) + log\,v - \frac{3}{2}\,log\left(\frac{3}{2}\,N\right) + \frac{3}{2} - log\,G\right\} \quad . \; . \; (5)$$

Wij merken hierbij op dat voor een bepaalden toestand van het gas de grootheid tusschen de accolades onafhankelijk is van de keus der fundamenteele eenheden voor lengte, massa en tijd, en dat dus de getalwaarde van S alleen in zooverre van die keus afhangt, als dat met k het geval is. Men overtuigt zich hiervan gemakkelijk als men bedenkt dat de dimensies van G zijn $M^3L^6T^{-3}$.

PLANCK wijst erop dat G wel zal samenhangen met de constante h die hij in de stralingstheorie heeft ingevoerd, en die, vermenigvuldigd met het trillingsgetal van een vibrator, het energiequantum voor dien vibrator bepaalt. Daar de dimensies van h zijn ML^2T^{-1} zal G evenredig met h^3 moeten zijn.

Er moet nu verder nog een bijzondere onderstelling omtrent de grootte van het elementaire gebied G gemaakt worden. Als men nl. n aan elkaar gelijke gasmassa's tot één vereenigt door ze eenvoudig naast elkaar te plaatsen, moet zeker wel worden aangenomen dat de entropie van het geheel gelijk is aan de som der afzonderlijke entropieën. S moet dus n maal grooter worden als dit met N, v en E het geval is, wat, zooals uit (5) blijkt, alleen het geval is als ook G n maal grooter wordt. Het elementaire gebied moet dus geëvenredig met het aantal molekulen der beschouwde gasmassa gesteld worden.

§ 4. Tegen de beschouwingen van PLANCK bestaat het bezwaar dat hij in gebreke is gebleven, met zijn elementaire gebied G een physische voorstelling te verbinden. Dat gebied zou nl. zes-dimensionaal zijn, en de grootte ervan zou door een speelruimte voor de coördinaten, gecombineerd met een speelruimte voor de hoeveelheden van beweging bepaald worden. Nu ziet men, om alleen van de coördinaten te spreken, in het geheel niet in wat ons aanleiding zou kunnen geven om bij onze waarschijnlijkheidsbeschouwingen zekere ruimtedeelen van bepaalde eindige grootte in te voeren.

PLANCK merkt hiertegen op dat men aan de relatieve coördinaten van het eene molekuul ten opzichte van het andere zal moeten denken; inderdaad zou in een wisselwerking tusschen de deeltjes de reden voor de eindige speelruimten waarvan er sprake is, kunnen

gelegen zijn. Zelfs tracht PLANCK[1]) in dezen gedachtengang de evenredigheid van G met het aantal molekulen begrijpelijk te maken en wel door een redeneering die men als volgt kan inkleeden. Stel dat alle molekulen op één na reeds op hun plaats zijn, en laat $\Delta v_1, \Delta v_2 \ldots \Delta v_{N-1}$ kleine ruimtedeelen zijn, elk in de nabijheid van een der molekulen $M_1, M_2 \ldots M_{N-1}$ liggende en wel zoo dat Δv_1 dezelfde ligging heeft ten opzichte van M_1, als Δv_2 ten opzichte van M_2, enz. Het zou dan kunnen wezen dat een elementair gebied G, dat bij de beschouwing van het N^{de} molekuul in aanmerking komt, bestaat uit de volumina $\Delta v_1, \Delta v_2 \ldots \Delta v_{N-1}$ als één geheel opgevat en gecombineerd met zekere speelruimte voor de hoeveelheden van beweging; dan zou werkelijk G evenredig met N—1, of, zooals men evengoed kan zeggen, evenredig met N worden.

Hierbij moet echter worden opgemerkt dat de bedoeling der eindige gebieden G juist is dat de verdeeling der deeltjes over zoodanig gebied niet door de ondersteld loterij zal bepaald worden. Moeten dus $\Delta v_1, \Delta v_2, \ldots \Delta v_{N-1}$ als één geheel beschouwd worden, dan zou over de ligging van het N^{de} molekuul hetzij binnen Δv_1, of binnen $\Delta v_2, \Delta v_3$, enz. niet door het lot beslist worden. En dat, terwijl men het toch zeker als een „toevallig" iets moet beschouwen, of het N^{de} molekuul dicht bij het eerste of bij een der andere van de N—1 reeds aanwezige komt te liggen. Bovendien, het bovenstaande is alleen van toepassing op plaatsen die dicht bij een bepaald molekuul liggen. Van verreweg de meeste plaatsen kan dat niet gezegd worden, en ook deze kan het N^{de} molekuul zeer goed innemen.

§ 5. Reeds vóór PLANCK had TETRODE[2]) op een dergelijke wijze de entropie van een gas berekend.[3]) Hij neemt aan dat G door de constante h bepaald is, en wel stelt hij

$$G = (\omega h)^3,$$

waarin ω[4]) een nader te bepalen numerieke coëfficient is. Het elementaire gebied is dus bij hem onafhankelijk van N. Hetzelfde wat PLANCK bereikt door G evenredig met N te stellen, bewerkt TETRODE door de uitdrukking (4) door $N!$ te deelen. De zoo verkregen waarde in de formule van BOLTZMANN voor W substitueerende vindt hij

1) Vorträge Wolfskehl-Kongress, p. 7 en 8.

2) Ann. d. Phys, **38** (1912), p. 434.

3) Overeenkomstige beschouwingen zijn het eerst gepubliceerd door SACKUR, Ann. d. Phys., **36** (1911), p. 958; **40** (1913), p. 67; Nernst-Festschrift (1912), p. 405.

4) In de notatie van TETRODE: z.

$$S = kN \left\{ \frac{3}{2} \log(2\pi Em) + \log v - \frac{3}{2} \log\left(\frac{3}{2} N\right) - \log N + \frac{5}{2} - 3 \log(\omega h) \right\} \quad (6)$$

Deze uitdrukking voldoet inderdaad aan de voorwaarde dat S n maal grooter wordt, als dit met N, v en E het geval is.

Een physische reden voor de deeling van (4) door $N!$ heb ik echter niet kunnen vinden.

§ 6. Op geheel andere wijze, nl. naar een methode die men met goed gevolg in de theorie der soortelijke warmte van vaste lichamen heeft gevolgd, is de hypothese der quanta ingevoerd in een andere verhandeling van TETRODE [1]), en evenzoo door LENZ en naderhand door KEESOM.[2]) Ik zal mij tot de door SOMMERFELD [3]) medegedeelde beschouwingen van LENZ bepalen. Laat het gas in een vat besloten zijn, waaraan wij ter vereenvoudiging den vorm van een kubus met de ribbe l toekennen. Er kunnen dan op zeer veel verschillende wijzen staande geluidsgolven in het gas bestaan, en wel is, als v het volume van den kubus is,

$$\frac{4\pi v}{\lambda^4} d\lambda$$

het aantal bewegingswijzen voor welke de golflengte tusschen λ en $\lambda + d\lambda$ begrepen is. De grootste waarde van λ is $2l$.

LENZ neemt nu aan dat de gewone theorie der staande geluidsgolven tot zeer kleine waarden van λ toe kan worden toegepast, en dat de bewegingstoestand van het gas kan worden opgevat als een samenstel van dergelijke golven, met golflengten tusschen $2l$ en een zekere kleinste waarde, die hij λ_0 noemt. Deze laatste wordt zoo gekozen dat het geheele aantal bewegingswijzen gelijk is aan het aantal vrijheidsgraden van het stelsel molekulen, d. w. z. $= 3N$.

Dit geeft

$$\int_{\lambda_0}^{2l} \frac{4\pi v}{\lambda^4} dl = 3N,$$

of

$$\frac{1}{\lambda_0^3} - \frac{1}{8l^3} = \frac{9}{4\pi} \frac{1}{\delta^3}$$

als wij $\delta^3 = \frac{v}{N}$ stellen. Daaruit volgt dat δ de afstand is op welken

---

[1]) Phys. Zeitschr., **14** (1913), p. 212.

[2]) Zittingsversl. Akad. Amsterdam, **22** (1913, 1914), p. 98, 1215.

[3]) Vorträge Wolfskehl-Kongress, p. 125.

bij kubische rangschikking de deeltjes in elke hoofdrichting uiteen zouden liggen. Bevat nu het vat een zeer groot aantal deeltjes, dan is l zeer veel grooter dan σ; men mag den term $\frac{1}{8l^3}$ weglaten en vindt

$$\lambda_0 = 1{,}12\ \sigma.$$

Er wordt verder aangenomen dat voor elke trillingswijze de frequentie ν met de golflengte λ samenhangt door de betrekking

$$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

in welke c, de „geluidssnelheid", voor alle trillingswijzen dezelfde waarde heeft. Lenz stelt

$$c^2 = \frac{aE}{Nm}, \quad \left(a = \frac{10}{9}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Dit is een betrekking die in de gewone kinetische theorie voor een eenatomig gas geldt, en die ook nu wordt gebezigd, ofschoon de af te leiden vergelijkingen van die der vroegere gastheorie afwijken.

Het afsnijden van het „geluidsspectrum" bij de golflengte λ_0 is een navolging van wat Debye in zijn bekende theorie der soortelijke warmte van vaste lichamen gedaan heeft. Verder wordt nu, eveneens naar het voorbeeld van die theorie, aangenomen, dat de energie bij quanta over de verschillende bewegingswijzen verdeeld wordt, en wel is het quantum voor elke bewegingswijze $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$. Door waarschijnlijkheidsbeschouwingen waarover wij niet in bijzonderheden behoeven te treden, worden dan de gezochte vergelijkingen voor de entropie, enz. van het gas verkregen.

§ 7. Het komt mij voor dat dit alles aan ernstige bedenking onderhevig is. Bij een vast lichaam kan men zich een „oorspronkelijken" toestand voorstellen, waarin alle molekulen in rust zijn; de verschillende normale trillingswijzen waarvoor het lichaam vatbaar is, zijn alle afwijkingen van dien toestand, en bestaan zij tegelijkertijd, met niet te groote amplituden, dan is de totale energie — zoo men de energie in den oorspronkelijken toestand 0 stelt — de som van de energieën die aan de afzonderlijke bewegingswijzen eigen zijn. Ook de warmtebeweging kan als een samenstel van alle mogelijke normale trillingen beschouwd worden.

Anders is het bij een gas. Een hierin bestaande golfbeweging is ook wel te beschouwen als een steeds in richting wisselende afwijking van een oorspronkelijken toestand, maar deze laatste is geen

toestand van rust. Integendeel, hij is reeds bedeeld met het volle arbeidsvermogen der molekulaire beweging, en aan deze beweging is de „elasticiteit" te danken, die bij de geluidstrillingen in het spel is. Daar dus in den oorspronkelijken toestand, dien men den drager der geluidstrillingen zou kunnen noemen, reeds de inwendige energie E bestaat, schijnt het zeer bedenkelijk, dat arbeidsvermogen uit de energie, die aan de trillingen kan worden toegeschreven, op te bouwen.

Een ander bezwaar ligt in de omstandigheid dat de gewone wetten voor de geluidsbeweging alleen gelden zoo lang de golflengte λ groot is in vergelijking met de gemiddelde weglengte s tusschen twee botsingen. Alleen dan kan men het gas in volume-elementen verdeelen (waarvan de afmetingen klein zijn in vergelijking met λ, en groot in vergelijking met s), die zich uitzetten of samentrekken, en tegen elkander drukken, zooals dat in welbekende beschouwingen wordt nagegaan. Is λ in vergelijking met s niet meer zeer groot, dan komen de verschijnselen in het spel, die uit een vermenging van den inhoud van naast elkaar liggende elementen voortvloeien; de inwendige wrijving en de warmtegeleiding brengen een wijziging in de eenvoudige, voor groote golflengten geldende wetten. Van staande golven, welker lengte kleiner zou zijn dan s, en die toch nog min of meer aan de gewone regels zouden gehoorzamen, is in het geheel geen sprake meer. Immers, onder deze omstandigheden zal een laag met een dikte $\frac{1}{2}\lambda$ of $\frac{1}{4}\lambda$ door de meeste molekulen die er op aan vliegen zonder botsing doorloopen worden. Men kan niet meer zeggen dat de eene laag tegen de andere drukt; integendeel zal de molekulaire beweging een snelle vermenging der lagen tengevolge hebben.

Daar nu de kleinste door Lenz ingevoerde golflengte λ_0 slechts weinig grooter is dan de afstand σ der molekulen, en de gemiddelde weglengte s een aanmerkelijk veelvoud van σ kan zijn, komen wij tot het besluit dat de in zijne theorie beschouwde trillingswijzen waarvan de golflengte dicht bij de onderste grens λ_0 liggen, onbestaanbaar zijn.

Sommerfeld[1]) heeft op dit bezwaar geantwoord dat noch bij eenigszins hooge, noch bij lage temperaturen aanmerkelijke fouten in de opgestelde formules te vreezen zijn. Bij hooge temperaturen stemmen nl. deze overeen met die tot welke de gewone gastheorie leidt en bij lage temperaturen is volgens de vergelijkingen van Lenz een steeds grooter deel der energie in de trillingswijzen met groote golf-

[1]) L. c., p. 141, 142.

lengte, voor welke het bezwaar niet geldt, opeengehoopt. Dit is zeker het geval, maar een eenvoudige berekening leert dat de temperatuur al zeer laag moet zijn, zal het grootste deel der energie naar golven aanmerkelijk langer dan λ_0 zijn verhuisd.

Volgens de theorie van LENZ is de energie die eigen is aan de trillingswijzen met golflengten tusschen λ en $\lambda + d\lambda$

$$4\pi hcv \cdot \frac{1}{e^{\frac{2hc}{k\lambda T}} - 1} \cdot \frac{d\lambda}{\lambda^5} .$$

Hiervan zullen wij gebruik maken om de golflengte λ' te zoeken, die bepaald is door de voorwaarde dat de bewegingen met golflengten beneden λ' evenveel energie hebben als die met golflengten boven λ'. Dit wordt uitgedrukt door de vergelijking

$$\int_{\lambda'}^{\infty} \frac{1}{e^{\frac{2hc}{k\lambda T}} - 1} \cdot \frac{d\lambda}{\lambda^5} = \frac{1}{2} \int_{\lambda_0}^{\infty} \frac{1}{e^{\frac{2hc}{k\lambda T}} - 1} \cdot \frac{d\lambda}{\lambda^5} ,$$

of, wanneer wij

$$\frac{2hc}{k\lambda T} = x \, , \quad \frac{2hc}{k\lambda_0 T} = x_0 \text{ en } \frac{2hc}{k\lambda' T} = x' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

stellen,

$$\int_0^{x'} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{1}{2} \int_0^{x_0} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

uit welke betrekking voor elke waarde van x_0 de daarbij passende van x' door geschikte benaderingsberekening kan worden gevonden.

Beschouwt men nu een gas van bepaalde dichtheid, dan is σ en dus λ_0 bekend, en men kan voor elke temperatuur T de waarde van x_0 bepalen. Weliswaar is de tweede der vergelijkingen (8) daarvoor niet voldoende, daar c op de in (7) aangegeven wijze van de energie E afhangt, die een ingewikkelde functie van T is. Maar men vindt bij LENZ de formule

$$x_0^5 = \frac{\Theta}{T} \int_0^{x_0} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

die voor de bepaling van x_0 kan dienen. De grootheid

$$\Theta = \frac{18ah^2}{mk\lambda_0^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

is een „temperatuur", die voor elk gas, zoodra de dichtheid bekend is, kan worden aangegeven. Is dan ook T gekozen, dan vindt men x_0 uit (10), vervolgens x' uit (9) en eindelijk λ' uit de betrekking

$$\lambda' = \frac{x_0}{x'} \lambda_0 , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

die uit (8) volgt.

Beschouwen wij nu als voorbeeld helium met de dichtheid die aan 0° C. en 1 atm. beantwoordt. Dan is $\Theta = 7°$ en blijkens (10) $x_0 = 1$ als $\frac{T}{\Theta} = 0{,}22$ is. Men heeft nl.

$$\int_0^1 \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 0{,}22 .$$

Uit (9) volgt $x' = 0{,}75$ ongeveer en (12) geeft dan

$$\lambda' = \frac{4}{3} \lambda_0 .$$

Men ziet dus dat bij de reeds zeer lage temperatuur $T = 0{,}22\, \Theta = 1°{,}5$, nog de helft der energie eigen zou zijn aan bewegingswijzen, waarvan de golflengte beneden $\frac{4}{3} \lambda_0$, d. i. beneden 1,5 σ en derhalve ver beneden de gemiddelde weglengte s ligt.

§ 8. Volgens de theorie van Lenz hangt de entropie van het gas op andere wijze van E en v af, dan in (1) is aangegeven; de toestandsvergelijking en de formules voor de soortelijke warmten worden anders dan in de gewone gastheorie. Bij hooge temperaturen, nl. hoog in vergelijking met Θ, komt men echter tot den vorm (1) terug. Uit de formules van Lenz vindt men dan nl.

$$E = \frac{3}{2} kNT \left(1 - \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3\Theta}{T}}\right),$$

$$S = 3\, kN \left(\frac{4}{3} - \frac{1}{2} \log \frac{\Theta}{3T}\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

en na eenige herleiding

$$S = kN \left\{ \frac{3}{2} \log (2\, \pi E m) + \log v - \frac{3}{2} \log \left(\frac{3}{2} N\right) - \log N - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \log (12000\, \pi) + 4 - 3 \log h \right\},$$

wat met de formule van Tetrode [(6) hierboven] overeenstemt, als men in deze $\omega = 3{,}5$ stelt.

Het verdient intusschen opmerking dat, al wilde men de theorie van Lenz ondanks het eerste in § 7 genoemde bezwaar, als bij benadering juist beschouwen, toch van een eenigszins nauwkeurige bepaling der chemische constante geen sprake zou kunnen zijn. Dit

blijkt hieruit dat in (13) $log\, \Theta$, dus volgens (11) $log\, \lambda_0$ voorkomt, terwijl juist alles wat op die kleinste golflengte betrekking heeft, zeer onzeker is.

§ 9. Tetrode heeft voor een enkele goed onderzochte eenatomige stof, nl. kwikdamp, de chemische constante of liever den in de vergelijking (6) voorkomenden coëfficient ω uit gegevens der waarneming afgeleid en daarbij gevonden [1])

$$\omega = 1{,}05.$$

Ik heb deze bepaling op eenigszins andere wijze herhaald, waarbij ik echter denzelfden gedachtengang heb gevolgd en dezelfde gegevens heb gebezigd. In de volgende uiteenzetting beschouw ik een grammolekuul, zoodat N de constante van Avogadro en kN de gasconstante R wordt.

Zij, bij de temperatuur T, p de dampspanning van vloeibaar kwik, S de entropie van den damp, S' die van de vloeistof, v het volume van den damp en v' dat van de vloeistof. Dan is volgens een ekende thermodynamische betrekking

$$S - S' = (v - v') \frac{dp}{dT},$$

waarvoor men, daar v veel grooter dan v' is, mag schrijven

$$S - S' = v \frac{dp}{dT}.$$

Is de dampdichtheid zeer klein, dan mag men den damp als een volkomen gas beschouwen. Dus

$$v = \frac{RT}{p} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

en

$$S - S' = RT \frac{d\, log\, p}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Vervangen wij nu in (6) kN door R, v door (14), m door $\frac{M}{N}$, M het molekulairgewicht zijnde en E door $\frac{3}{2}RT$, dan komt er

$$S = R \left\{ \frac{5}{2} log (RT) - log\, p - 4\, log\, N + \frac{3}{2} log (2\pi M) + \frac{5}{2} - 3\, log\, (\omega h) \right\}.$$

Vervolgens vindt men, door dit in (15) te substitueeren, en $log\, \omega$ op te lossen

[1]) Ann. d. Phys., **39** (1912), p. 255.

$$3 \log \omega = -\frac{S'}{R} - \frac{d}{dT}(T \log p) + A, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

waarin ter bekorting

$$A = \frac{5}{2} \log (RT) - 4 \log N + \frac{3}{2} \log (2 \pi M) + \frac{5}{2} - 3 \log h \quad . \quad (17)$$

gesteld is. Deze grootheid is geheel bekend. De coëfficient ω kan dus worden berekend als men p als functie van T en bovendien de entropie S' van de vloeistof kent.

§ 10. Wat het eerste betreft, kunnen wij gebruik maken van de formule van HERTZ [1]):

$$\log p = \alpha - \beta \log T - \frac{\gamma}{T},$$

met [2]) $\alpha = 31{,}583$; $\beta = 0{,}847$; $\gamma = 7697$, waaruit volgt

$$\frac{d}{dT}(T \log p) = (\alpha - \beta) - \beta \log T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Om ook S' te kunnen aangeven, zullen wij voor T het smeltpunt van kwik (234°) kiezen. Is r de smeltingswarmte en S'' de entropie van vast kwik, dan is

$$S' = S'' + \frac{r}{T}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Wij merken hierbij op dat deze formule ons strikt genomen de waarde van S' bij een druk van 1 atm. geeft (als wij ons het evenwicht tusschen vast en vloeibaar kwik bij dien druk voorstellen), terwijl in de voorafgaande vergelijkingen S' de entropie van de vloeistof onder den druk van den damp voorstelt. Wij kunnen van dit verschil zonder bezwaar afzien.

Het komt dus op de entropie S'' van het vaste kwik aan en deze kan worden gevonden als men aanneemt, zooals veelal in verband met het warmtetheorema van NERNST gedaan wordt, dat zij

---

[1]) H. HERTZ, Ann. d. Phys., **17** (1882), p. 193

[2]) Volgens HERTZ is, als men met Briggiaansche logarithmen rekent, en de dampspanning in mm kwik uitdrukt,

$$\log p = 10{,}59271 - 0{,}847 \log T - \frac{3342}{T}.$$

Geeft men den druk in dynes per cm² aan, dan moet men hierbij optellen $\log$ (1330), daar een druk van 1 mm kwik gelijk staat met 1330 dynes per cm². Om vervolgens tot Neperiaansche logarithmen over te gaan, moet men den eersten en den derden term door $\log_{10} e$ deelen.

bij het absolute nulpunt 0 is. Dan kan zij voor elke andere temperatuur uit de soortelijke warmte van het vaste kwik worden berekend, en wel is

$$S'' = \int_0^T \frac{c_p}{T}\, dT, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (20)$$

als men zich voorstelt dat bij de verwarming van 0° tot $T°$ de druk steeds 1 atm. is.

Op grond der waarnemingen van POLLITZER geeft NERNST[1]) een formule voor de soortelijke warmte van een grammolekuul op, met behulp waarvan men vindt[2])

$$S'' = 6{,}95\, R.$$

Daar verder de smeltingswarmte per grammolekuul 554,5 cal. bedraagt, heeft men $r = 279\, R$,

---

[1]) Ann. d. Phys., 36 (1911), p. 431.

[2]) Volgens NERNST is in *C.G.S.* eenheden

$$c_v = \frac{3}{2} R[\varphi(\sigma) + \varphi(\tfrac{1}{2}\sigma)],$$

waarin de functie φ bepaald is door

$$\varphi(x) = \frac{\left(\frac{x}{T}\right)^2 e^{\frac{x}{T}}}{\left(e^{\frac{x}{T}} - 1\right)^2}$$

en voor kwik $= 97$ gesteld moet worden. Verder is

$$c_p = c_v + fT^{3/2}.$$

Voor den coëfficient f geeft NERNST op $21 \,.\, 10^{-5}$, maar daarbij zijn warmtehoeveelheden in calorieën uitgedrukt. Drukt men ze in ergen uit, en vervangt men bovendien f door gR, zoodat

$$c_p = c_v + RgT^{3/2}$$

wordt, dan is

$$g = 10{,}6 \,.\, 10^{-5}$$

Uit (20) volgt nu

$$S'' = \frac{3}{2} R[\chi(\sigma) + \chi(\tfrac{1}{2}\sigma)] + \frac{2}{3} RgT^{3/2},$$

als men stelt

$$\chi(x) = \frac{\frac{x}{T} \cdot e^{\frac{x}{T}}}{e^{\frac{x}{T}} - 1} - log\left(e^{\frac{x}{T}} - 1\right).$$

$$\frac{r}{T} = 1{,}19\ R$$

en dus volgens (19)

$$S' = 8{,}14\ R.$$

Uit (18) volgt

$$\frac{d}{dT}(T \log p) = 26{,}12$$

en men heeft [1])

$$A = 33{,}92.$$

De verschillende waarden in (16) substitueerende vindt men

$$\omega = 0{,}7.$$

§ 11. Aangaande de nauwkeurigheid dezer uitkomst valt vooreerst op te merken dat blijkens (16) en (17) een procentische fout in RT, N of h ongeveer met hetzelfde bedrag in ω overgaat. Men mag dus wel zeggen dat onzekerheid van de waarden dezer grootheden geen fout van vele procenten in ω zal veroorzaken.

Wat de voor $\frac{S'}{R}$ gesubstitueerde waarde betreft, daarin kan zeker een vrij groote fout schuilen. Intusschen heeft een verandering van die waarde met een volle eenheid (een achtste van het bedrag) slechts een verandering van ω met ongeveer 14 % tengevolge. Wij mogen dus wel besluiten dat de waarde van ω weinig van 1 verschilt, en dat de voor de dampspanning van kwik gevonden waarden op vrij bevredigende wijze met de theorie van TETRODE in overeenstemming zijn, als men daarin aan het elementaire gebied G de waarde h^3 toekent. [2])

[1]) Berekend met: $R = 83{,}2.10^6$; $N = 67.10^{22}$; $M = 200$; $h = 6{,}42.10^{-27}$.

[2]) Men zou het bezwaar kunnen maken dat bij de medegedeelde berekening de formule van HERTZ voor de dampspanning is toegepast voor een temperatuur waarbij die spanning nooit is gemeten. In werkelijkheid is echter de waarde die men uit (16), (17) en (18) voor ω vindt, onafhankelijk van de gekozen temperatuur. Het differentiaalquotient van het tweede lid van (16) naar T is nl.

$$-\frac{1}{R}\frac{dS'}{dT} - \frac{d^2}{dT^2}(T \log p) + \frac{5}{2T}$$

$\left(T\frac{dS'}{dT}\right.$ is de soortelijke warmte der vloeistof onder den druk van den damp$\left.\right)$. Deze grootheid moet volgens een bekende thermodynamische stelling 0 zijn, en de uitdrukking waarin zij overgaat als men (18) gebruikt, nl.

$$-\frac{1}{R}\frac{dS'}{dT} + \frac{\beta}{T} + \frac{5}{2T}$$

is dat inderdaad, omdat HERTZ den coëfficient β in overeenstemming met die stelling heeft gekozen.

Intusschen mag, dunkt mij, aan deze uitkomst weinig gewicht worden toegekend. Bij de moeilijkheden waarop reeds werd gewezen komt nog een ander belangrijk bezwaar.

De formule (15) brengt de dampspanning in verband met het entropieverschil tusschen dampvormig en vloeibaar kwik, of, wanneer men de betrekking (19) mede in aanmerking neemt, met het entropieverschil tusschen dampvormig en vast kwik, en nu kan er ernstige twijfel bestaan over de vraag of men dat *verschil* naar behooren kan bepalen, als men de onbepaalde constante in S en die in S'' op de aangegeven betrekkelijk willekeurige wijze vaststelt. Men kan, op de formule van Boltzmann steunende, van de entropie S'', d.w.z. van de *verandering* die de entropie van het vaste kwik bij verwarming van 0° tot $T°$ ondergaat, rekenschap geven door de waarschijnlijkheid van verschillende toestanden van het vaste kwik met elkaar te vergelijken; dat gebeurt b.v. in de theorie der soortelijke warmte van Debije. Daarbij is alleen van grootheden die op den vasten toestand betrekking hebben, b.v. van den elasticiteitsmodulus sprake. Aan den anderen kant wordt bij de afleiding van formules zooals (6) alleen van den gastoestand gesproken. Zal het nu wel mogelijk zijn, door combinatie van de verschillende uitkomsten het verschil $S—S''$ te bepalen, welk verschil volgens de stelling van Boltzmann samenhangt met de waarschijnlijkheid dat in een stelsel bestaande uit de vaste en de gasvormige phase, een grooter of kleiner deel in den gastoestand verkeert? De twijfel wordt versterkt door de overweging dat bij de beschouwing dezer laatste waarschijnlijkheid het verschil in potentieele energie der beide phasen in aanmerking komt. Van dit verschil wordt noch bij de bepaling van S'', noch bij de bepaling van S, zooals die boven is aangegeven gesproken. Moet, zooals men althans op het eerste gezicht zou zeggen, dat verschil bij de bepaling van $S—S''$ op den voorgrond komen, dan zou men nog wel voor $T=0$ de entropie $S''=0$ kunnen stellen, maar men zou voor het gas de constante a in de formule (1) niet, zooals in de besproken theorieën gedaan wordt, kunnen bepalen door de beschouwing van de verschijnselen in het gas alleen. Men zou veeleer a uit de bestudeering van het evenwicht tusschen de beide phasen moeten afleiden.

Ik meen dan ook te mogen besluiten, dat wel is waar de voor ω gevonden uitkomst, zoo zij niet geheel toevallig is, voor een toepassing der quantentheorie op het vraagstuk der verdamping pleit, maar dat de wijze waarop men de toepassing gemaakt heeft, verdere toelichting en rechtvaardiging behoeft.

Plantkunde. — De Heer Beijerinck doet eene mededeeling: *„Gummosis in de Amandel- en Perzikamandelvrucht als normaal ontwikkelingsverschijnsel".*

Tot nu toe is algemeen aangenomen, dat de vorming van gomkanalen bij de Amygdalaceen steeds een pathologisch verschijnsel is. Het is mij gebleken dat die meening onjuist is, en dat gummosis als normale levensuiting in de vruchten van den amandelboom (*Amygdalus communis*) en van den amandelperzik (*Amygdalus amygdalo-persica* Duhamel Dumonceau) voorkomt. [1]) In tegenstelling van wat men verwachten zou is het verschijnsel des te duidelijker, naarmate de boomen krachtiger en beter gevoed zijn; bij exemplaren op zandgronden kan het eerst bij mikroskopisch onderzoek worden waargenomen.

Het is gelukt de verschijnselen van de gummosis terug te brengen tot de werking van den wondprikkel. Het feit, dat het proces ook in den normalen ontwikkelingsgang der gezonde plant voorkomt, verdient derhalve de aandacht.

Het geheele onderwerp is ook uit een praktisch oogpunt niet zonder belang: Alles wat op de gomvorming bij de Amygdalaceen betrekking heeft, laat zich in hoofdzaak onveranderd toepassen op het ontstaan van de gommen in het algemeen, de gomharsen en de harsen, waaronder stoffen van groote medische en technische waarde. Daar het nu door de studie van den invloed van het parasitisme mogelijk is geworden, gom, en zonder twijfel ook vele andere der genoemde lichamen, op rationeeler wijze voort te brengen dan dat tot

---

[1]) In sommige Nederlandsche kweekerijen wordt de perzikamandel eenvoudig „amandelboom" genoemd. Inderdaad is het verschil gering en bestaat alleen daarin, dat de amandelvrucht vóór het openspringen van het epicarp indroogt en de bloemen vaak parig staan, terwijl de perzikamandel, zelfs bij het afvallen vleezig blijft en zich meestal uit een alleenstaande bloem vormt. Tusschen bladen, bloemen en takken zijn geen standvastige verschillen.

Grenier et Godron (Flore de France T. 1, Pag. 512, 1848) noemen den amandelperzik *Amygdalus communis* var. *amygdalo-persica*. Tegenwoordig is ook de naam *Amygdalus persicoides* (Koch, Séringe, Zabel) in gebruik, bijv. in den hortus te Leiden. Voor de meening dat het een bastaard is, bestaat geen voldoende grond. De boom schijnt zaadvast te zijn (zie Meijer's Conversationslexikon, Artikels „Mandel" Bd. 11, Pag. 853 en „Pfirsich" Bd. 13, Pag. 782, 1896) en identiek met de „English almond', waarvan Darwin een steen afbeeldt (Domestication, 2nd Ed., Vol. 1, Pag 858, 1875). De vrucht is vleezig en springt open; de pit is eetbaar, niet bitter. Te Delft zijn sinds lang zaaiproeven in gang, maar onder ongunstige omstandigheden. De wortel verdraagt de wintertemperatuur van den grond niet goed, daarom is oculeeren op pruim noodzakelijk.

heden geschiedt, hetgeen in de toekomst zeker op den voorgrond zal komen, schijnt een overzicht van de hoofdpunten niet overbodig.

Wondprikkel als oorzaak der gummosis. Samenvatting van verwonding, vergiftiging en parasitisme onder hetzelfde gezichtspunt.

Gummosis bij Amygdalaceen is een proces van cytolyse, waarbij jonge, pas uit cambium of procambium ontstane cellenreeksen, soms ook jeugdig parenchym, tot meer of mindere volledige versmelting of oplossing worden gebracht en in met gom gevulde kanalen of tusschencellige ruimten veranderen. In de vervloeide parenchymweefsels worden gewoonlijk nog overblijfselen van niet geheel verdwenen celwanden aangetroffen; de zeefbundelgom is meer homogeen, maar steeds vindt men de mikrosomen van het versmolten protoplasma terug. Het stikstofgehalte der gommen is van dit protoplasma afkomstig.

Vroeger is het bewijs geleverd, [1]) dat zoowel door parasitisme, als door vergiftiging en door mechanische verwonding, — oppervlakkig beschouwd drie verschillende oorzaken, — bij vele Amygdalaceen (amandel, perzik, perzikamandel, abrikoos, pruim, kers, vogelkers) gomziekte experimenteel kan worden voortgebracht.

Deze drie groepen van werkingen kunnen alle tot een enkel gezichtspunt worden teruggebracht door aan te nemen, dat de gummosis steeds alleen door den wondprikkel wordt veroorzaakt en dat deze uitgaat van de langzaam afstervende cellen der plant, die zoowel bij iedere verwonding als bij vergiftiging en parasitisme worden aangetroffen. Het zijn dan deze cellen, die bij hun ondergang zelf kunnen vergommen en bovendien hun invloed kunnen uitoefenen op cambiale weefsels, die zelfs tot op afstanden van enkele centimeters verwijderd kunnen zijn. Die afstandswerking is de wondprikkel. Zoo kan een insnijding, een steek- of een brandwond in de schors evengoed gummosis veroorzaken als onder de schors gebracht sublimaat of zuringzuur. Niet de gedoode cellen of de vergiften zelve zijn de daarbij werkzame faktoren, maar de wondprikkel gaat uit van de rondom de gedoode gelegen, langzaam afstervende cellen, zoodat gummosis als gevolg van een nekrobiotisch proces is op te vatten. Waarschijnlijk storten de afstervende cellen na den dood

[1]) M. W. Beijerinck et A. Rant. Excitation par traumatisme et parasitisme et écoulement gommeux chez les Amygdalées. Archives Néerlandaises, Sér. 2, T. II, Pag. 184, 1905. — Centralblatt f. Bakteriologie, 2te Abt., Bd. 15, Pag. 366, 1905. — A. Rant: De Gummosis der Amygdalaceae. Dissertatie Amsterdam, Bussy, 1906.

M. W. BEIJERINCK, „Gummosis in de Amandel- en Perzikamandelvrucht als normaal ontwikkelingsverschijnsel.”



Fig. 1.

M. W. BEIJERINCK, „Gummosis in de Amandel- en Perzikamandelvrucht als normaal ontwikkelingsverschijnsel."



Fig. 2.

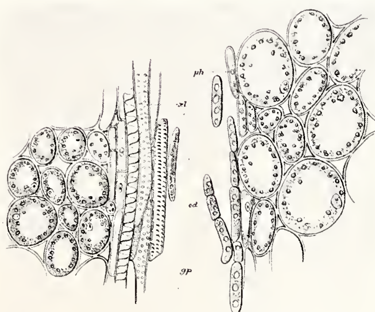


Fig. 3.

van het protoplasma in hun omgeving een enzym of een enzymachtig lichaam, een lysine uit, die gedurende het leven werd vastgehouden, maar na vrij gekomen te zijn, door de jeugdige deelingsprodukten van het cambium geabsorbeerd wordt en tot cytolyse aanleiding geeft. Hierbij wordt men herinnerd aan de cytolysinen van het dierlijk lichaam, die bij den invoer van vreemde cellen ontstaan, en tot versmelting van de overeenkomstige cellen aanleiding geven, bijv. aan de haemolysinen. Verder aan de bakteriolysinen der bakteriologen en aan de cytase, het enzym der cellulose.

Is de hypothese van het bestaan eener „gomlysine" juist, — en ik beschouw dit bestaan als zoo goed als zeker, — dan moet deze stof van zeer labielen aard zijn, want wanneer men schorswonden infekteert met gom, die geheel vrij is van kiemen van parasieten, dan bemerkt men geen sterkere gomvorming dan bij de mechanische verwonding alleen, zonder infektie met gom. Een verschil, hoe gering ook, zal echter wel aanwezig zijn.

Verschijnselen van gummosis bij mechanische verwonding.

Den invloed van deze oorzaak leert men het beste kennen door de volgende proef.

Maakt men in de schors van een tak van perzik of perzikamandel een diepe, tot in het cambium doordringende wond, dan ziet men meestal dat spoedig volledige genezing volgt; maar het kan ook zijn dat in de wond gom ontstaat. Dit is namelijk het geval als de boomen in sap staan, dus in Februari en Maart, bij temperaturen boven ca. 20° C. en beneden 33° C. De proef slaagt het beste met afgesneden takken in het laboratorium. [1]) Bij het uitvoeren van zulke verwondingsproeven in de open lucht ontstaat in dat jaargetijde geen gummosis, omdat in ons klimaat de voorjaarstemperatuur te laag is. 's Zomers kan men het cambium van het nog in de lengte groeiende gedeelte van jonge groene takken door steek- of snijwonden doen gommen, maar zulke wonden genezen spoedig, behalve wanneer zij door *Coryneum* of andere parasieten worden „open gehouden."

Ten aanzien der dikkere, in het voorjaar gewonde takken, leert het mikroskopisch onderzoek het volgende.

Rondom de wond vormen zich in het cambium een groot aantal met de as van den tak ongeveer evenwijdige gomkanalen van enkele

---

[1]) Worden de wonden echter toevallig of opzettelijk met *Coryneum* geinfekteerd, dan heeft juist in het voorjaar een bijzonder sterke gomvorming plaats, omdat de parasiet dan rijkelijk voedsel in de takken vindt. Er is echter geen jaargetijde, waarin met *Coryneum* geinfekteerde wonden niet vroeger of later gaan gommen.

centimeters lengte, die des te dunner en korter zijn naarmate zij verder van de wond zijn verwijderd. De kanalen zijn van elkander door de moeilijk vergommende mergstralen gescheiden en vormen te zamen een soort van netwerk omdat de mergstralen in vertikale richting niet doorloopen. Het geheele net heeft de gedaante van een ellips (de „gomellips"), waarvan in het onderste, naar de basis van den tak gekeerde brandpunt de wond is gelegen. De wondprikkel breidt zich dus over het vlak dezer ellips uit, en blijkbaar het verst in de richting naar den top van den tak, minder ver naar de basis en terzijden. Men kan dus ook zeggen, dat de wondprikkel zich het verste uitbreidt tegen den „neerdalenden", de zeefbundels volgenden stroom van eiwit en koolhydraten in, of met den „opstijgenden", het hout volgenden waterstroom mede. Blijkbaar ontstaan de gomkanalen gemakkelijker in de beter gevoede cellen, die boven de wond liggen dan in de minder goed gevoede daar beneden. Dit wordt vooral duidelijk bij geringde takken. Indien men daarin cambiumwonden maakt blijken de onmiddellijk boven den ring aangebrachte veel sterker te gommen dan die onmiddellijk daaronder.[1])

Onder gewone omstandigheden herstellen de takken, na eenvoudige mechanische verwonding zich vrij spoedig geheel en al, en het cambium buiten de gomkanalen begint dan weer naar binnen normaal secundair hout voort te brengen, waardoor de gomkanalen later in het hout kunnen teruggevonden worden.[2]) Blijkbaar heeft de genezing plaats zoodra de wondprikkel ophoudt, en het is dus ook niet vreemd, dat wanneer deze door vergiften of door parasitisme voortduurt ook de gomvorming chronisch wordt.

Parasitisme als oorzaak van gummosis.

Het juiste inzicht in de overeenkomst tusschen mechanische verwonding en parasitisme wordt verkregen door de waarneming van het feit, dat met sublimaat bedeelde wonden in perziktakken veel

[1]) De natuur van de voortbewegende kracht van den „neerdalenden", het voedsel overbrengenden sapstroom, die zich door de zeefbundels beweegt, is niet bekend. Het is daarom niet onmogelijk dat, wanneer de gummosis, zooals waarschijnlijk is, door een stoffelijke oorzaak, een zich door de weefsels verplaatsende lysine wordt veroorzaakt, deze lysine zich tegen den „neerdalenden stroom" in zou kunnen bewegen. Ik geloof echter, dat deze voortbeweging, dat is dus de uitbreiding van den wondprikkel, niet langs de zeefbundels maar langs de houtbundels en het jonge hout met den „opstijgenden waterstroom" geschiedt.

[2]) Duidelijke gomkanalen in de secundaire schors heb ik, na de genezing der wonden, nooit bij mijn proeven gezien, maar in de natuur moeten zij, volgens de beschrijvingen, nu en dan voorkomen.

langduriger en sterker gommen dan gelijke wonden zonder sublimaat. Het wordt daardoor duidelijk, dat het gemeenschappelijke in deze drie oorzaken, namelijk de nekrobiose, aan de gummosis ten gronde moet liggen en het is te begrijpen, dat als deze opvatting juist is, het parasitisme, waarbij juist de nekrobiose als het ware in het eindelooze voortduurt, de krachtigste verwekker van het proces zijn moet, hetgeen dan ook inderdaad het geval is.

Dat deze beschouwing in de wetenschap nog niet is doorgedrongen kan blijken uit het nieuwste, door fraaie anatomische figuren opgeluisterde onderzoek over ons onderwerp van MIKOSCH, [1]) die kort na de publicatie van Dr. RANT en mij van 1905, het verband tusschen mechanische verwonding en gummosis heeft beschreven, maar aan vergiftigingsproeven niet denkt en van den invloed van het parasitisme op de gomvorming niets gelooft. Ook WIESNER staat, bij zijn onlangs verschenen behandeling der gommen in de nieuwe editie van zijn „Rohstoffe des Pflanzenreichs", nog op hetzelfde standpunt als MIKOSCH.

Voor mijn doel is de korte bespreking van een paar voorbeelden van parasitisme voldoende.

Het rupsje *Grapholitha weberiana* boort gangen in de schors van pruim en abrikoos en als men van de stammen dezer boomen de buitenste kurkschors afschaaft, dan vindt de vlinder zooveel geschikte plaatsen om eieren te leggen, dat de larven bij honderden naar binnen kruipen en boorgangen maken, waaruit de gom later bij grammen uit elke opening naar buiten vloeit. Deze boorgangen zijn met afstervende cellen bekleed, waarvan de wondprikkel uitgaat, die in het nabijgelegen „cambium" de gomkanalen doet ontstaan. Onder „cambium" versta ik eenvoudigheidshalve ook de nog niet gedifferentieerde deelingsprodukten, het „jonghout" en de „jongbast". De langzame genezing dezer boorgangen, de aanhoudende vernieuwing en uitbreiding daarvan door het dier, en de vervanging der in vlinders veranderde rupsjes door nieuwelingen, maken dat de gomvloed chronisch wordt.

Voor de verklaring van de vorming der geweldige hoeveelheden gom, die men op die wijze verzamelen kan, schijnt het dus alleen noodig te zijn te denken aan de mechanische verwonding door het dier. Maar hierbij dient opgemerkt, dat het gedeelte van den boorgang, waarin het rupsje tijdens het opgroeien leeft, een vertikale gang van een paar centimeters lengte in de weekbast is, slechts weinige millimeters buiten den cambiummantel gelegen, onmogelijk

[1]) Untersuchungen über die Entstehung des Kirschgummi. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Mathem. naturw. Klasse. Bd. 115, Abt. 1. Pag. 912, 1906.

kunstmatig zou kunnen worden nagemaakt, en ook wel niet op dezelfde wijze door andere borende insekten zal worden voortgebracht.

Veel algemeener en belangrijker dan *Grapholitha* zijn de gomvormende parasitische Fungi der Amygdalaceen, waarvan in ons land vijf soorten gevonden zijn. [1]) De krachtigste en meest verspreide is *Coryneum beijerinckii* OUDEMANS (*Clasterosporium carpophilum* ADERH.). [2]) Brengt men de reinkulturen daarvan in schorswonden van amandel, amandelperzik, perzik, kers, pruim, abrikoos, vogelkers, sleedoorn, virginische pruim, dan ontwikkelt dit organisme zich met merkwaardige snelheid en doet in de omgeving spoedig de schors afsterven, blijkbaar tengevolge van de afscheiding van een vergift. Rondom de gedoode cellen liggen dan weder de nekrobiotische, waarvan de wondprikkel uitgaat, die in het cambium dringt en in het jonge, daaruit ontstaande houtweefsel op de gewone wijze gomkanalen doet ontstaan. Daarbij worden ook vele myceliumdraden van den parasiet zelf gecytolyseerd en in gom veranderd. Dit laatste feit komt mij merkwaardig voor, en een krachtig bewijs voor de stoffelijke natuur van den wondprikkel.

De parasiet infekteert niet verwonde takken moeielijk, maar het is gemakkelijk zelfs door zeer kleine verwondingen en kunstmatige infektie, als de wonden maar talrijk genoeg zijn, groote hoeveelheden gom te verkrijgen. Door deze omstandigheid wordt de vrees der boomkweekers voor het verwonden van de stammen en takken der steenvruchten verklaard.

In de groene takken, vooral van den perzik, vormt zich in het verzwakte weefsel rondom de met *Coryneum* geinfekteerde wonden,

---

[1]) *Coryneum beijerinckii* OUDEMANS, *Cytospora leucostoma* PERSOON, *Monilia cinerea* BONORDEN, *Monilia fructigena* BONORDEN en *Botrytis cinerea* PERSOON (zie RANT, l. c. pag. 88). Duitsche schrijvers noemen ook bakteriën als oorzaak; ik heb die nooit aangetroffen.

[2]) BEIJERINCK, Onderzoekingen over de besmettelijkheid der gomziekte bij planten. Versl. d. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, 1883. — Contagiosité de la maladie de gomme chez les plantes. Archives Néerlandaises, 1e Ser., T. 19, Pag. 1, 1886. — C. A. J. A. OUDEMANS, Hedwigia, 1883, N⁰. 8. — SACCARDO, Sylloge Fungorum, Vol. 3, Pag. 774, 1884. — ADERHOLD, Ueber *Clasterosporium carpophilum* (LÉV.) ADERH. und dessen Beziehung zum Gummifluss des Steinobstes. Arbeiten der Biolog. Abt. am Gesundheitsamte zu Berlin. Bd. 2, Pag. 515, 1902. ADERHOLD heeft zijn proeven gedaan met door mij gemaakte, aan hem toegezonden reinkulturen van *Coryneum*, zelf heeft hij geen isoleeringen van gomparasieten uitgevoerd. Zijn determineering als *Clasterosporium amygdalearum* (LÉV.) is derhalve gegrond op de onvolkomen beschrijvingen uit de oudere mykologische literatuur, waarin OUDEMANS toch zeker beter thuis was dan hij. Evenals LINDAU reken ik *Clasterosporium* tot een andere Familie dan *Coryneum*.

indien deze aan het zonlicht zijn blootgesteld, veel rood pigment (anthocyan). [1])

Aan te nemen, dat de parasitische rups of de Fungus door eigen afscheidingsprodukten de direkte oorzaak van den wondprikkel zouden kunnen zijn, is in strijd met het stellig bestaande verband tusschen mechanische verwonding en gummosis.

De gomkanalen in het vruchtvleesch van amandel en perzik-amandel.

Aan de voorgaande, sints lang vastgestelde feiten, wensch ik de volgende waarneming toe te voegen.

Reeds in mijn eerste mededeeling van 1883 heb ik er op gewezen, dat in het vruchtvleesch van de amandel-perzik, en, zooals ik er thans kan bijvoegen, ook in dat van de amandel, een stelsel van gomkanalen voorkomt, dat juist samenvalt met het stelsel der vaatbundels. Van deze blijken de zeef- of phloeembundels door cytolyse vergomd te zijn en wel, hetzij over hun geheele dikte, of met uitzondering van het primaire, naar buiten gekeerde gedeelte; steeds grenst het gomkanaal (*gp* Fig. 2 en 3) dus onmiddellijk aan den houtbundel *xl*.

De aanwezigheid van de gom in de kanalen van de vrucht, laat zich gemakkelijk op de volgende wijze aantoonen. Men snijde in Augustus of September den top van een perzik-amandelvrucht af en plaatse de vrucht of den tak, waaraan deze bevestigd is, in water. Na eenige oogenblikken ziet men dan overal uit de snijvlakte gomdroppeltjes vloeien, die blijkbaar uit de vaatbundels komen. Daar de vaatbundels verspreid in het vruchtvleesch liggen en behalve overlangs ook dwars verloopen en gedeeltelijk netvormig met elkander verbonden zijn, is het aantal uitvloeiende droppels belangrijk en deze zijn van zeer verschillende grootte. Vooral nabij den steen zijn zij groot. Laat men de gom in koud water uitvloeien dan blijkt deze in Augustns na geweldige opzwelling geheel of bijna geheel op te lossen. In September is de oplossing niet meer volkomen. Door indrogen gaat de oplosbaarheid in koud water grootendeels verloren maar zij blijft in kokend water bestaan.

Ook uit zijdelings aangebrachte insnijdingen ziet men veel gom vloeien. In de foto Fig. 1 zijn de uitgevloeide gomdroppels na indroging, gevolgd door opzwelling in koud water afgebeeld.

Ofschoon deze gom niet alleen uit gesmolten wandstof maar tevens

[1]) Anthocyanvorming in het licht is gewoonlijk een symptoom van de verzwakking der levenskracht en vaak het gevolg van nekrobiose in nabij gelegen cellen of weefsels. Dientengevolge zijn verwonding, vergiftiging en parasitisme bij de meest verschillende planten oorzaken van roodkleuring.

uit celinhoud bestaat, is van mikroskopische structuur of insluitselen niets anders waar te nemen als hier en daar iets van een fijne korreling, blijkbaar beantwoordende aan de mikrosomen van het protoplasma, die zich aan de cytolyse hebben onttrokken. De celkernen kon ik niet terugvinden, maar die zijn ook in de cellen der zeefbundels moeilijk waarneembaar. Daar de gom onder normale omstandigheden niet naar buiten vloeit, moet het volume ervan ongeveer even groot zijn als dat der zeefbundels. Het is echter zeker, dat de opzwelbaarheid van de gom zeer veel grooter is dan die van het celweefsel, dat tot de vorming daarvan aanleiding gaf. Het schijnt derhalve eveneens zeker, dat deze opzwelbaarheid, bij voldoende watertoetreding, tot een merkbaren imbibitiedruk aanleiding moet geven, die dan tot een verdikking van den vruchtwand moet voeren, waardoor zoowel het openbarsten als het zoo opmerkelijke loslaten van den steen, moeten bevorderd worden, ofschoon de daarvoor noodige mechanische kracht in hoofdzaak in de weefselspanning van het vruchtwandparenchym moet gezocht worden. Ten slotte vindt men den steen bijna geheel los liggen binnen in de vruchtschaal, die zich meestal als een tweeschalig schelpdier opent, maar soms ook wel drie of vier scheuren vertoont. De vaatbundels, die uit het vruchtvleesch in den steen overgaan, worden daarbij zijdelings glad langs den steen, aan de basis der vrucht op eenigen afstand van den steen doorgescheurd. Aan deze basis schijnt de verbreking door een „scheidingslaag" te worden voorbereid, zooals bij den bladval.

Het gedeelte der zeefbundels, dat in den steen ligt, is bij de perzikamandel nooit, bij de amandel in zeldzame gevallen wel vergomd. Hetzelfde geldt van de zeefbundels der zaadhuid.

Wondgom in den vruchtwand als gevolg van mechanische scheuring door weefselspanning. Vergomde amandels.

In zeer veel gevallen vindt men in de vruchten van amandel en perzikamandel echte wondgom, die niet uit de gomkanalen komt, maar in scheuren van het parenchym van het vruchtvleesch ontstaat. De oorsprong daarvan is gelegen in de weefselspanning, die later tot het openbarsten aanleiding geeft, maar daarbij moet nog een bijzondere bijomstandigheid komen, die het herstellingsvermogen van het weefsel, dat de scheur bekleedt, vernietigt, namelijk de „verzwakking van de levenskracht" van het weefsel, welke verzwakking op een nog niet verklaarde wijze met het rijpen der vrucht samenhangt en waarbij veeleer aan een overmatige, dan aan een gebrekkige voeding moet gedacht worden. Parasitisme is hierbij niet betrokken.

Meestal ligt deze scheur aan den kant, waar de twee randen van het vruchtblad met elkander vergroeid zijn en waar de vrucht later openspringt. Niet zelden ziet men in dit geval woudgom uit de basis der vrucht langs den korten vruchtsteel spontaan naar buiten vloeien. In andere gevallen ligt de scheur aan den kant van de middelnerf van het vruchtblad. Steeds is de wand van de scheur met nekrobiotische cellen bekleed, hetgeen reeds daaruit blijkt, dat deze zich aan de lucht spoedig bruin kleuren, hetgeen bij de normale levende cellen niet het geval is. Mikroskopisch kan men in deze wondgom nog niet geheel opgeloste celwanden vinden, die bewijzen, dat de cellen reeds ongeveer volwassen waren toen het proces begon.

Bij gewone kraakamandelen vindt men somtijds [1]) gom binnen in de harde schaal, [2]) en het kan voorkomen, dat dan ook een deel van de pit zelve in echte wondgom is veranderd met nog herkenbare celwandresten. Steeds is bij zulke amandelen ook de zeefbundel van den vaatbundel, die door den steen naar de zaadnavel loopt in een gomkanaal veranderd, zoodat daardoor „kanaalgom" aan de oppervlakte van het jonge zaad kan komen. Denkt men zich, dat gummosis op de werking van een cytolysine berust, dan schijnt het zeer wel mogelijk, dat de lysine, die met deze „kanaalgom" naar binnen is gevloeid het zich ontwikkelende zaad kan aantasten, en toch te labiel is om door de infektie van schorswonden in takken te kunnen worden aangetoond. Proeven in deze richting zijn wellicht bij den perzikamandel uitvoerbaar.

De wondprikkel als ontwikkelingsfaktor.

Vroeger toen ik nog geen juiste voorstelling van de beteekenis van den wondprikkel had, meende ik dat de aanwezigheid der gomkanalen in de vruchten een toevallige was en door parasitisme moest verklaard worden, al kon ik ook de aanwezigheid van parasieten niet aantoonen.

In latere jaren, met betere kennis, heb ik de gomkanalen en hun omgeving, vooral bij de perzikamandel, bij herhaling op nieuw onderzocht. Nooit heb ik een vrucht gevonden waarin zij ontbraken ofschoon hun ontwikkeling bij verschillende boomen uit verschillende tuinen afkomstig niet altijd even krachtig is, zoodat zij bij de

[1]) Wellicht juister: zeer zeldzaam. In den loop van jaren heb ik een tiental van zulke vergomde amandelen gevonden.

[2]) De kleine hoeveelheid gom, die men, vooral bij „harde" kraakamandelen aan de oppervlakte der schaal vindt, komt uit de gomkanalen van het vruchtvleesch. De suikerlaag die de schaal der „zachte" soorten bedekt is druivensuiker, eveneens uit het vruchtvleesch afkomstig.

minder goed gevoede exemplaren der zandgronden somtijds alleen mikroskopisch kunnen worden aangetoond. Noch mikroskopisch, noch door kultuurproeven is het gelukt gomparasieten te vinden zoodat, gelijk reeds gezegd, bij het ontstaan der kanalen parasitisme zeker is uitgesloten.[1])

De groote gemakkelijkheid waarmede in het vruchtvleesch van de perzikamandel wonden ontstaan door mechanische verwonding, doet het vermoeden rijzen, dat de normale gomkanalen het produkt van een in het verborgen werkenden wondprikkel kunnen zijn.

Indien deze onderstelling juist is dan kan hierbij aan verwonding in den gewonen zin niet gedacht worden. Wel vormt zich bij het afvallen van de bloembekers rondom de basis der jonge vrucht een ringwond, maar dit is een normaal proces, dat in een scheidingslaag geschiedt en spoedig gevolgd wordt door volkomen genezing. Bij perzik, pruim, abrikoos, kers, gebeurt bovendien hetzelfde zonder dat in het vruchtvleesch van gomkanalen iets te bemerken is. Ook de eigenaardig gebouwde overgangslaag tusschen den houtigen vruchtsteel en den steen, langs welke de rijpe vrucht loslaat bij het afvallen, doet wel aan een verscheurd weefsel denken, maar er ontstaat juist daar ter plaatse geen gom, en die laag is eveneens aanwezig bij de andere steenvruchten zonder gomkanalen.

Zoolang niet iets anders is bewezen, moet naar mijne meening worden aangenomen, dat daar waar in de zeefbundels der vrucht cytolyse tot stand komt, dezelfde ontwikkelingsfaktor werkzaam is, als die waardoor de pathologische gomkanalen in het cambium der takken worden te voorschijn geroepen. Dit voert tot de gevolgtrekking, dat tot het faktorenstelsel der vruchtontwikkeling de wondprikkel behoort, hoezeer van uiterlijke verwondingen daarbij niets is waar te nemen. Bedenkt men dat de zeefbundels opgebouwd zijn uit cellen met uiterst dunne en, wat de zeefvaten betreft ook zeer zachte wanden, dan laat het zich wel eenigszins begrijpen, dat zij bij sterke weefselspanning in het omringende parenchym, aan een uittrekking en samendrukking kunnen zijn blootgesteld, die tot een mechanische verscheuring en tot nekrobiose aanleiding geven, waarbij dan de haard en de prooi van den wondprikkel samenvallen met die zeefbundels zelve. Deze opvatting is in overeenstemming met de

---

[1]) De hier en daar in de literatuur voorkomende opvatting dat de Amygdaleengom uit bakteriënslijm zou bestaan is volkomen onjuist. Dat parasitische bakteriën in sommige gevallen oorzaak van een wondprikkel kunnen worden, die tot gummosis aanleiding geeft, zooals soms wordt opgegeven, acht ik niet onmogelijk, ofschoon ik zelf tot nu toe daarbij alleen borende rupsen en Fungi werkzaam vond.

waarneming, dat de vruchten van goed gevoede boomen op rijke gronden, die een hard en vast vruchtvleesch bevatten en waarin de druk- en trekkrachten, die op de vaatbundels werken zeker groot zijn, in rijpen toestand wijde gomkanalen en in het geheel geen zeefbundels meer bezitten, of hoogstens hier en daar overblijfselen van de primaire zeefbundels langs de gomkanalen, terwijl in de zachtere vruchten der zandgronden, langs de veel nauwere kanalen somtijds ook nog banden van de sekundaire phloeemdeelen waarneembaar zijn.

Het voorgaande samenvattend komen wij tot het volgende besluit:

Mechanische verwondingen bij Amygdalaceen in groeiende weefsels aangebracht genezen, soms direkt, soms na voorafgaande gomvorming.

De voornaamste haard der gomvorming is het pas uit het cambium onstane, nog niet gedifferentieerde sekundaire hout. Hierin ontstaat, onder den invloed van den wondprikkel een net van gomkanalen rondom de wond. Dit net is, in dikke takken met een schorswond, van elliptischen omtreksvorm; de wond ligt in het onderste brandpunt van de ellips.

Houdt de wondprikkel op door het genezen der wond, dan gaat het cambium weder voort normaal sekundair hout te vormen, waardoor de gomkanalen binnen in het hout kunnen komen.

Wordt de wondprikkel door parasitisme chronisch, dan wordt ook de gomvorming chronisch.

De wondprikkel gaat uit van de cellen, die door de verwonding of door het parasitisme afsterven. Waarschijnlijk stroomt uit deze cellen een cytolysine, die tot de vervloeiing der daarvoor gevoelige cellen aanleiding geeft. Gummosis is dus cytolyse, veroorzaakt door nekrobiose.

Jonge mergstralen en zeefbundels gaan moeilijker in gummosis over dan jong secundair hout. Maar in het vruchtvleesch van amandel en perzik-amandel zijn het juist de zeefbundels der vaatbundels, die in gomkanalen veranderen. Het primaire gedeelte dezer zeefbundels blijft dikwijls onveranderd.

Ofschoon de gummosis in deze vruchten tot den normalen ontwikkelingsgang daarvan behoort, ligt de werking van een wondprikkel daaraan ten grondslag. De oorsprong van dezen wondprikkel is de sterke weefselspanning in het parenchym van den vruchtwand, welke tot verscheuring, nekrobiose en vergomming van het teedere weefsel der zeefbundels aanleiding geeft.

De wondprikkel is hier dus een normale ontwikkelingsfaktor.

Kan men zich met deze opvatting niet vereenigen, dan zou men

ook kunnen zeggen, dat de amandelboom en de amandel-perzikboom pathologische soorten zijn, waardoor echter niets verklaard wordt.

FIGURENVERKLARING.

De Figuren 2 en 3 zijn reproduktiën uit mijn bovengenoemde verhandelingen van 1883 en 1886.

Fig. 1. (Natuurl. grootte). Gommende perzik-amandel in September, waarvan de top was afgesneden en de uit de gomkanalen gevloeide gom na indroging door bevochtiging met koud water is opgezwollen.

Fig. 2 (3). Gomkanalen in de dwarsdoorsnede van het vruchtvleesch van een perzik-amandel; *ha* haren op de epidermis; *hw* huidweefsel; *bp* bladgroenparenchym; *xl* houtbundels; *ph* zeefbundels; *gp* gomkanalen uit zeefbundels ontstaan.

Fig. 3 (360). Gomkanaal met omgeving; *gp* gom; *xl* houtbundel, onveranderd; *ph* niet vergomde cellen van den zeefbundel; *cd* draadvormige cellen in het gomkanaal van den zeefbundel afkomstig.

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen biedt, mede namens den Heer W. D. Helderman, een mededeeling aan: „*De Allotropie van Kadmium IV*".

Het elektromotorisch gedrag van kadmium. II.

Bij het onderzoek van het elektromotorisch gedrag der allotrope modifikaties van kadmium [1]) hebben wij tot dusverre alleen de aandacht gevestigd op het α- en γ-kadmium; de β-modifikatie is daarbij onbesproken gelaten. Zij worde in de volgende regels behandeld.

In herinnering worde gebracht, dat een aantal cellen volgens Hulett, die naar het volgend schema zijn samengesteld:

Cd	Kadmiumsulfaat-oplossing van willekeurige koncentratie.	Cd-amalgaam 12.5 gew. %.

bij 25°.0 een E.K. 0.050 Volt vertoonen, terwijl andere bij die temperatuur slechts eene E.K. van 0.047 Volt bezitten. (Reproduceerbaarheid op 0.5 millivolt).

Nu had het ons getroffen, dat bij het samenstellen van een groot aantal van dergelijke cellen ook zulke werden verkregen, welker E.K. 0.048 Volt bij 25°.0 bedroeg. Dikwijls daalde de E.K. van elementen, die oorspronkelijk gedurende langen tijd 0.050 Volt was geweest, spontaan tot 0,048 Volt en bleef die waarde houden. De gevolgtrekking lag nu voor de hand, dat de cellen, welker E.K. 0.048 Volt bedraagt, β-kadmium bevatten, terwijl die, welker E.K.

[1]) Verslagen **23**, 60 (1914).

0.047 Volt was, α-kadmium, die van 0.050 Volt γ-kadmium als negatieve elektrode hebben.

Is dit inderdaad het geval, dan zou men door kombinatie van een cel met α-kadmium (α-cel) met eene, die β-kadmium bevat, een overgangs-element kunnen samenstellen, welks E.K. bij de overgangstemperatuur α-kadmium $\rightleftarrows$ β-kadmium *nul* moet worden.

Nu is echter een scherpe bepaling der overgangstemperatuur langs elektromotorischen weg met behulp van dit overgangselement niet mogelijk, daar zijne E.K. bij 25°.0 slechts (0.048—0.047 =) 0.001 Volt bedraagt en elk der afzonderlijke elementen slechts op 0.5 millivolt reproduceerbaar is.

Ten einde nu na te gaan, of aan de E.K. der β-cellen realiteit is toe te schrijven, kan men proeven uitvoeren, die op de volgende overweging berusten:

Onderzoekt men de E.K. der α-cellen en β-cellen bij een temperatuur boven het overgangspunt α-kadmium $\rightleftarrows$ β-kadmium (deze temperatuur ligt volgens onze dilatometrische proeven bij ± 60°), dan moet bij zulk eene temperatuur de E.K. der α-cellen, die beneden die temperatuur *kleiner* was dan die der β-cellen, nu *grooter* dan die der β-cellen geworden zijn. Bij afkoeling beneden de overgangstemperatuur moet het omgekeerde verschijnsel intreden. Deze proeven werden nu als volgt uitgevoerd:

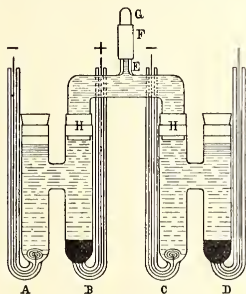


Fig. 1.

Wij formeerden een groot aantal cellen volgens HULETT, op de wijze, als wij in onze derde mededeeling over de allotropie van kadmium [1]) hebben beschreven.

De E.K. van een dier cellen, welke oorspronkelijk bij 25°.0 0.050 Volt bedroeg, was, nadat de cel 4 weken op 47°.5 was gehouden, op 0.047 Volt gedaald, en bleef daarna konstant. Deze cel (N°. 7) werd met eene (N°. 22), die bij 25°.0 een E. K. van 0.048 Volt aanwees, op de volgende wijze in onderzoek genomen (Zie Fig. 1): De beide elementjes A B (N°. 7) en C D (N°. 22) werden verbonden door een hevel H, die *dezelfde* kadmium-sulfaat-oplossing bevatte als in de elementen aanwezig was.

Het zijbuisje E van den hevel werd afgesloten met behulp van een gummibuisje F, waarin zich een glazen stangetje G bevond.

---

[1]) Verslagen **23**, 60 (1914).

Het geheel werd in een thermostaat gebracht, die naar willekeur op 25°.0 of 64°.5 kon worden gehouden.

Gemeten werd de E.K. tusschen het kadmium, dat zich op de platina spiralen A resp. C bevond en de *gemeenschappelijke* amalgaam-elektrode B. Het meten tegen een *gemeenschappelijke* elektrode is noodzakelijk, omdat het gebruikte kadmium-amalgaam van 12.5 gew. $^0/_0$ bij 64°,5 een heterogeen systeem niet meer vormt en dus zijne E.K. van het kadmiumgehalte afhankelijk is.

Zoude men de *beide* amalgaampolen B en D bij die temperatuur ter meting gebruiken, dan zou zulks tot grove fouten aanleiding kunnen geven. Immers, de potentiaal dier elektroden tegen de kadmium-sulfaatoplossing, welke potentiaal voor beide electroden bij 25°.0 dezelfde is, (want dan vormen die elektroden een *heterogeen* systeem, welks E.K. *onafhankelijk* is van zijne samenstelling) kan een geheel verschillende zijn, indien er slechts een gering verschil in samenstelling tusschen de amalgaam-elektroden bestaat.

De *absolute* E.K. der amalgaamelektrode tegen het kadmium in A resp. C speelt dus bij onze verdere metingen geen rol.

De bepaling der E.K. had plaats volgens de kompensatiemethode van Poggendorff; de spiegelgalvanometer (Deprez-d'Arsonval) was trilvrij opgehangen volgens Julius. De aflezing geschiedde met behulp van kijker en schaal. De gebruikte rheostaten waren gekontroleerd door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin. Als normaal-elementen gebruikten wij twee Weston-cellen, die in een thermostaat steeds op 25°.0 werden gehouden. Als werkelement deed een grootplatige akkumulator dienst. Potentiaalverschillen van 0.02 millivolt konden nog gemakkelijk worden waargenomen. De metingen werden gedurende eenige dagen voortgezet, totdat men zekerheid had, dat de E.K. konstant geworden was.

De resultaten zijn in Tabel I samengevat.

TABEL I.

Temperatuur 25°.0.

	E.K.
Cel 7	0.04741 Volt
Cel 22	0.04815 „

Temperatuur 64°.5

Cel 7	0.04029 Volt.
Cel 22	0.03979 „

Nadat beide cellen weer op 25°.0 waren gebracht:

Cel 7	0.04741	Volt.
Cel 22	0.04806	„

De tabel leert, dat er inderdaad bij 64°.5 *poolwissel* is ingetreden en dat de cellen bij 25°.0 weder haar oorspronkelijke E.K. hebben aangenomen.

Herhaling der proef met twee nieuw gekonstrueerde cellen (n°. 4 en 8) leverde de resultaten, die in Tabel II zijn weergegeven.

TABEL II.

Temperatuur 25°.0,

	E.K.	
Cel 8	0.04757	Volt
Cel 4	0.04839	„

Temperatuur 64°.5.

Cel 8	0.04737	Volt
Cel 4	0.04633	„

Nadat beide cellen weer op 25°.0 waren gebracht:

Cel 8	0.04776	Volt
Cel 4	0.04789	„ .

Uit de laatste tabel blijkt, dat wij op de grens staan van hetgeen bij de meting van cellen, die op 0.5 millivolt reproduceerbaar zijn, bij zulke geringe potentiaalverschillen kan worden bereikt.

Uit den poolwissel, die kon worden waargenomen, kan, op grond van hetgeen boven werd uiteengezet, worden besloten, dat de waarde 48 millivolt bij 25°.0 realiteit bezit en aan de aanwezigheid van β-kadmium moet worden toegeschreven.

Voor de beteekenis, die aan het optreden van verschillende kadmiummodifikaties is te hechten ten opzichte der E. K. der normaalelementen van WESTON, verwijzen wij naar onze eenige maanden geleden verschenen verhandeling [1]) over de „Thermodynamica der Normaalelementen" (zesde mededeeling).

Utrecht, September 1914. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

[1]) Chemisch Weekblad **11**, 740 (1914).

Scheikunde. — De Heer Ernst Cohen biedt, mede namens den Heer W. D. Helderman, een mededeeling aan: „*De Allotropie van Zink III.*"

1. In onze eerste mededeeling [1]) over de allotropie van het zink hebben wij de bestaande onderzoekingen op dit gebied aldus geresumeerd: „Sedert meer dan een halve eeuw hebben verschillende auteurs zich met de vraag beziggehouden, of zink in verschillende allotrope vormen kan voorkomen. Eerst in het jaar 1890 is het Le Chatelier gelukt aan te toonen, dat dit metaal bij ongeveer 350° een overgangspunt bezit. Dat dit inderdaad zoo is, mogen wij thans wel aannemen, want de latere onderzoekingen van Mönkemeyer, die 321° vindt, van Benedicks [2]), die 330° opgeeft (smeltpunt van zuiver zink 419°.4) en de enkele weken geleden gepubliceerde metingen van Max Werner (hij vindt 300°), bevestigen Le Chatelier's resultaten voldoende. Op de verschillen, die tusschen de metingen der genoemde waarnemers bestaan, zullen wij later terugkomen.

De vraag, of er een tweede overgangspunt bestaat, dat volgens Benedicks bij 170° zou liggen, moge voor het oogenblik onbeantwoord worden gelaten, daar Max Werner dit tweede punt niet heeft kunnen terugvinden."

2. Sedert wij het bovenstaande schreven, is ons de verhandeling van Le Verrier [3]) bekend geworden, die een van ons uitvoerig heeft besproken [4]). Le Verrier konstateerde, dat de spec. warmte van zink tusschen 100° en 140° sterk verandert en dat er in dit temperatuurinterval eene absorptie van 0.8 Kal. plaats heeft. Dit resultaat duidt inderdaad op het bestaan van een overgangstemperatuur. De Heer G. de Bruin heeft een systematisch onderzoek in die richting ondernomen.

3. Blijkens een zooeven verschenen verhandeling [5]) heeft Benedicks in samenwerking met Ragnar Arpi het vraagstuk opnieuw ter hand genomen. In zijn eerste mededeeling had hij er op gewezen, dat „bezüglich der Frage, ob die für das Zinc. puriss. Merck (garantiert frei von Eisen und Arsen in Stäben) gefundenen Angaben auch für das absolut reine Metall gelten, bedarf es ebenfalls weiterer Versuche." Dat er intusschen weinig reden bestond, aan grove verontreiniging

---

[1]) Verslagen **22**, 532 (1913).

[2]) Metallurgie **7**, 531 (1910); Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik 6, (1910). Citaat naar overdruk.

[3]) C. R. **114**, 907 (1892).

[4]) Verslagen **23**, 199 (1914).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **88**, 237 (1914).

van het gebruikte zinc. puriss. MERCK te denken, blijkt uit de woorden: „Jedoch ist es im Hinblick auf die Wichtigkeit der Reinheit dieses Produktes für seine Verwendung für analytische Zwecke sehr wahrscheinlich, dass die Menge von Fremdkörpern zu vernachlässigen ist."

4. In zijn jongste onderzoek komt BENEDICKS intusschen tot eene geheel andere konklusie: „Es ist deshalb hier eine Revision der einschlägigen Verhältnisse vorgenommen worden, die zu ziemlich unerwarteten Ergebnissen geführt hat. Nämlich, dass überhaupt keine Allotropiebeweise für Zink z. Z. vorliegen." Schrijver voegt daaraan toe: „Abgesehen wird dabei zunächst von derjenigen Andeutung von Allotropie, die neuerdings von E. COHEN und W. D. HELDERMAN durch spez. Gewichtsbestimmungen gefunden wurde." Wij komen op dit punt aanstonds terug.

5. De door BENEDICKS en ARPI gevolgde methode om eventueel voorhanden overgangspunten te vinden, is dezelfde, die BENEDICKS vroeger heeft toegepast: bepaling van het elektrisch geleidingsvermogen bij verschillende temperaturen.

Terwijl vroeger, bij gebruik van Zinc. puriss. MERCK bij 170° en 330° zulk een overgangspunt werd gevonden, gelukte dit thans niet bij gebruik van „Zink KAHLBAUM", dat slechts uiterst geringe sporen verontreinigingen bevat (0,0047 °/₀ Cd., 0,0033 °/₀ Pb., 0,00045 °/₀ Fe, Cu).

Werden daarentegen parallelproeven genomen met hetzelfde materiaal, waaraan 0,52 gew. °/₀ Cd. resp. 0,5 gew. °/₀ Pb of 0.50 gew. °/₀ Cd + 0,51 gew. °/₀ Pb was toegevoegd, dan konden overgangspunten worden gekonstateerd bij temperaturen, die grosso modo overeenkomen met die, welke door BENEDICKS e. a. vroeger waren gevonden.

Op grond hiervan besluiten BENEDICKS en ARPI, dat de overgangspunten, door BENEDICKS in zijn eerste onderzoek waargenomen, aan verontreinigingen van het gebruikte metaal moeten worden toegeschreven, dat *zuiver* zink daarentegen overgangspunten *niet* vertoont.

6. In de eerste plaats worde er opgewezen, dat de krommen, op welker verloop de auteurs hunne konklusies bouwen, zoo weinig scherp gedefinieerd zijn, dat het niet wel mogelijk lijkt daaruit eenig besluit te trekken. Zoo zou men bv. uit het verloop der kromme 2 Fig. 2 (die op zuiver Zn. betrekking heeft) zonder bezwaar tot het bestaan van een knik bij ongev. 150° kunnen besluiten.[1]

[1]) Of dit overgangspunt inderdaad bestaat, worde hier voorloopig geheel in het midden gelaten.

7. Een ernstiger bezwaar ligt intusschen in de gevolgde methode. Onze nieuwere onderzoekingen over de allotropie der metalen hebben geleerd, dat zelfs bij hooge temperaturen de omzettingen in die stoffen uiterst traag verloopen, dat er m.a.w. meestal zeer hardnekkige vertragingen in de omzettingen intreden, die alleen door het toepassen van kunstmiddelen (enten in aanraking met een elektrolyt, herhaalde malen op- en neergaan met de temperatuur) kunnen worden opgeheven. Wij herinneren er slechts aan, dat wij kadmium gedurende 95 uren honderd graden boven een zijner overgangspunten konden verhitten, zonder dat de omzetting intrad. Men zal op deze verschijnsels, die ook bij de „thermische analyse" een groote rol spelen, en de juistheid harer resultaten in gevaar brengen, in de toekomst moeten letten. BENEDICKS en ARPI hebben bij hunne proeven geen enkelen maatregel genomen om de bedoelde verschijnsels uit te schakelen, en men mocht dus op grond van hetgeen wij thans omtrent deze hysteretische verschijnsels in metalen weten, a priori verwachten, dat eventueel voorhanden overgangspunten niet aanstonds, maar alleen onder gunstige omstandigheden of door systematische opheffing der vertragingen voor den dag zouden treden.

8. Buitendien worde er nog op gewezen, dat BENEDICKS en ARPI *onderstellen* „dass die betreffenden Metalle nicht genügend rein waren" (d.w.z. het zinc. puriss. MERCK, door BENEDICKS in zijn eerste onderzoek gebruikt, alsmede de door LE CHATELIER e.a. gebruikte materialen).

Wij meenen, dat de opvatting, door BENEDICKS in zijn eerste verhandeling uitgesproken (zie boven § 3) „dass die Menge von Fremdkörpern zu vernachlässigen ist" de juiste is.

Immers, het „Zinc. puriss. MERCK" (garantiert frei von Eisen und Arsen in Stäben) bevat, naar de Firma MERCK ons mededeelde, slechts „sporen" kadmium. Wij hebben dit materiaal ook zelf aan een onderzoek onderworpen volgens de methode, beschreven door MYLIUS en FROMM [1]). In 100 gr. van dit zink konden inderdaad slechts sporen kadmium (lood en ijzer) worden aangetoond. Daarmede vervalt o.i. de verklaring, die de schrijvers op grond van de aanwezigheid van verontreinigingen geven.

9. Dat de zeer sprekende verandering der mechanische eigenschappen van zink, die het uitgangspunt der onderzoekingen van BENEDICKS heeft gevormd, niet aan verontreiniging door vreemde metalen is toe te schrijven, blijkt uit het feit, dat die verandering zich

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **9**, 144 (1895); MYLIUS, ibid. **74**, 407 (1912).

eveneens op zeer uitgesproken wijze voordoet bij het zuiverste zink, waarover men heden kan beschikken (Zink „KAHLBAUM", zie samenstelling § 5). Wij hebben ons daarvan bij onze onderzoekingen herhaaldelijk overtuigd.

10. Ten slotte moge hier nog een oogenblik worden stilgestaan bij enkele opmerkingen, die BENEDICKS en ARPI in een noot aan hunne verhandeling toevoegen.

In de eerste plaats gelooven zij, op grond der onderzoekingen van BENEDICKS over de afkoelingssnelheid van metalen [1]), dat bij de door ons gevolgde wijze van „Abschrecken" (1 kilo zink, geplaatst in een mengsel van alkohol en vast koolzuur) „eine besonders grosse Abkühlungsgeschwindigkeit nicht zu erzielen ist." Hierbij worde opgemerkt, dat de door ons gebruikte snelheid overdreven groot is geweest, daar wij ook bij gebruik van water van kamertemperatuur als afkoelend medium *dezelfde* resultaten hebben verkregen en zelfs zeer dikwijls bij onze proeven daarvan gebruik hebben gemaakt. Dat wij ook alkohol en koolzuur hebben gebruikt, was alleen om de inrichting der proeven te varieeren. Ook bij onze proeven met kadmium en koper hebben wij van water gebruik gemaakt.

11. In de tweede plaats stellen BENEDICKS en ARPI de vraag, of er bij 't afwasschen onzer zinkpreparaten met verdund zoutzuur niet een „Auflockerung der Oberfläche" heeft plaats gevonden, die invloed zou kunnen oefenen op de gevonden specifieke gewichten.

Daarbij hebben zij intusschen twee punten over het hoofd gezien: In de eerste plaats de nieuwere onderzoekingen van JOHNSTON en ADAMS [2]), waarin het bewijs wordt geleverd, dat de dichtheid van een stof *onafhankelijk* is van de fijnheid van verdeeling. Buitendien echter de resultaten onzer onderzoekingen over het kadmium [3]), waarbij zich dezelfde bezwaren zouden hebben voorgedaan, als die, welke door BENEDICKS en ARPI voor het zink als mogelijk worden ondersteld. De volkomen reproduceerbaarheid en omkeerbaarheid der verschijnsels bewijst, dat de bedoelde storingen niet optreden. Op de juiste ligging der overgangspunten van het zink zullen wij later terugkomen.

Utrecht, September 1914. VAN 'T HOFF-*Laboratorium*.

1) Journ. of the Iron and Steel Institute 77, 153 (1908).
2) Journ. Americ. Chem. Soc. 34, 563 (1912).
3) Verslagen 22, 420, 1294 (1913); 23, 60 (1914).

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN biedt, mede namens den Heer J. C. VAN DEN BOSCH, een mededeeling aan: „*De Allotropie van Antimonium I.*"

1. Tot dusverre waren van dit metaal de volgende modifikaties bekend:

a. Het z.g. *metallisch* antimoon, een zilverwit, glanzend, zeer broos metaal, waarvan wordt opgegeven, dat het hexagonaal kristalliseert. Alleen deze modifikatie wordt als zoodanig in de natuur gevonden.

b. Het *zwarte* antimoon, dat door STOCK en SIEBERT [1]) langs drie verschillende wegen werd verkregen, o.a, door snelle afkoeling der dampen van den sub *a* genoemden vorm.

Deze zwarte modifikatie gaat bij verwarming in het metallisch antimoon over. Kleur en dichtheid veranderen bij dien overgang, die bij 400° oogenblikkelijk plaats heeft, bij 100° langzaam. Volgens STOCK en SIEBERT *schijnt* de zwarte modifikatie bij gewone temperatuur metastabiel te zijn.

c. Het *gele* antimoon, door STOCK en GUTTMANN [2]) in 1904 het eerst verkregen. Het ontstaat, wanneer men in vloeibare antimoonwaterstof bij — 90° lucht, zuurstof of chloor leidt. Deze vorm is ook bij — 50° nog metastabiel: hij gaat snel in het zwarte antimoon over.

d. Het *explosieve* antimoon. Volgens de onderzoekingen van ERNST COHEN, RINGER, STRENGERS en COLLINS [3]) is de explosie, die deze stof bij stoot, druk, krabben enz. vertoont, toe te schrijven aan den overgang van een allotropen vorm van het antimoon, aan welken zij indertijd den naam β-antimoon hebben gegeven, in den algemeen bekenden, boven sub *a* genoemden (α-antimoon).

Een onderzoek naar den samenhang tusschen de verschillende, tot dusverre bekende allotrope vormen van het antimoon, is tot heden niet uitgevoerd. De groote moeilijkheid ligt voorshands in het verkrijgen van eenigszins grootere hoeveelheden geel en zwart antimoon.

2. Ons hier te beschrijven onderzoek houdt zich bezig met de vraag: moet ook het metaal, dat tot dusverre met den naam „antimonium" (metallisch antimoon, zie boven sub *a*) werd bestempeld, onder de gewone omstandigheden van temperatuur en druk als een metastabiel systeem worden beschouwd, gelijk de tot dusverre door ons onderzochte metalen? Uit het hieronder meegedeelde zal blijken, dat dit inderdaad het geval is.

3. Een kilo antimoon („KAHLBAUM" — Berlin) dat, slechts enkele

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3837 (1906).

2) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 885 (1904).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 1 (1904); 50, 291 (1904); 52, 129 (1905).

honderste procenten verontreinigingen bevatte, werd gesmolten en uitgegoten in een cylinder van asbestpapier, die door een mengsel van vast koolzuur en alkohol was omgeven. Dit „abgeschreckte" materiaal diende voor alle nu volgende proeven.

4. Het metaal werd in een mortier tot kleine stukjes en eenig fijn poeder gestampt. Wij bepaalden de dichtheid bij 25°.0; daarbij werd gebruik gemaakt van twee pyknometers volgens JOHNSTON en ADAMS[1]), die ons in staat stelden de dichtheid te bepalen met een onzekerheid van twee à drie eenheden in de derde decimaal.

Alle bij dit onderzoek gebruikte thermometers werden gekontroleerd met een standaard, die geijkt was door de Phys. Techn. Reichanstalt te Charlottenburg — Berlin.

Als vulvloeistof der pyknometers hebben wij toluol gebruikt, de dichtheid daarvan was in vier bepalingen $d\,.\frac{25°.0}{4°}$ 0.8603 gevonden.

Wij vonden voor twee gedeelten (A) en (E) van het „abgeschreckte" antimoon:

$$d\frac{25°.0}{4°} \quad \begin{array}{l} 6.6900\ (A) \text{ en} \\ 6.6897\ (E). \end{array}$$

5. De preparaten (A) en (E) werden nu gedurende 4×24 uren afzonderlijk in een waterige kaliumchloride-oplossing (ongeveer 10 gr. KCl op 100 gr. water) gekookt (koeler met terugvloeiing), welker kookpunt ± 102°.5 bedroeg.

Daarna werd het metaal achtereenvolgens gewasschen met verdund zoutzuur, water, alkohol en aether en vervolgens in vakuo boven zwavelzuur gedroogd.

De dichtheid was nu geworden:

$$d\,.\frac{25°.0}{4°} \quad \begin{array}{l} 6.6744\ (A) \\ 6.6803\ (E); \end{array}$$

zij was dus gemiddeld 13 eenheden der derde decimaal gedaald, terwijl de nauwkeurigheid onzer bepalingen 2 à 3 dergelijke eenheden bedraagt.

6. Nadat (A) en (E) nogmaals, thans gedurende 6×24 uren, in de kokende kaliumchloride-oplossing waren gebleven, werd gevonden:

$$d\frac{25°.0}{4°} \quad \begin{array}{llll} 6.6784 & \text{en} & 6.6765 & (A) \\ 6.6789 & \text{en} & 6.6778 & (E). \end{array}$$

De dichtheid was dus niet meer veranderd.

7. De proeven in §§ 4—6 beschreven, wijzen er op, dat het antimoon na smelten en „Abschrecken" in een vorm aanwezig is, die

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 34, 563 (1912).

zich bij $\pm 100°$ met meetbare snelheid omzet. Teneinde nu na te gaan, of ook hier, gelijk bij de tot dusverre door ons onderzochte metalen, een overgangspunt aanwezig is, hebben wij ons materiaal aan een dilatometrisch onderzoek onderworpen, waarbij gebruik werd gemaakt van den elektrischen thermostaat, dien wij vroeger hebben beschreven. [1])

8. Het preparaat, dat in den dilatometer werd gebracht, bestond uit kleine stukjes „abgeschreckt" materiaal, een zekere hoeveelheid fijn poeder, benevens het materiaal, dat in den pyknometer had dienst gedaan. (Samen ongeveer 500 gram). De paraffineolie, die als vulvloeistof werd gebruikt, was gedurende geruimen tijd in aanraking met antimoon-poeder op 200° verhit; gasontwikkeling had niet plaats.

9. Bij temperaturen beneden 119° werd bij een *eerste* verwarming een verandering in den stand van den meniskus niet waargenomen, (lumen der kapillair 1 mm.), zelfs niet, wanneer die temperaturen gedurende 48 uren werden gehandhaafd.

Daarentegen bedroeg de standsverandering van den meniskus, nadat de dilatometer gedurende 4 weken bij 15° was geweest:

Bij	101°.8	in	2 uren	+ 74	mm.;	dus	per uur	+ 37 mm.
„	100 .9	„	$1^1/_3$ uur	+ 20	„	„	„ „	+ 15 „
„	100 .2	„	12 uren	— 89	„	„	„ „	— $7^1/_2$ „

Uit deze cijfers zou men tot het bestaan van een overgangspunt bij ongeveer 101° besluiten, hetgeen in overeenstemming zou zijn met de pyknometrische waarnemingen van § 4 en 5.

10. In verband met de ervaringen, die wij bij kadmium en koper hadden opgedaan [2]), werden nu een aantal proeven genomen, bij welke de thermische voorgeschiedenis van het antimoon binnen wijde grenzen werd veranderd.

Na den dilatometer gedurende 50 min. op 150° te hebben gehouden, bleek de meniskus bij 96°.0 gedurende zekeren tijd te *dalen*, daarna trad, terwijl de temperatuur voortdurend konstant bleef, *stilstand* in, gevolgd door *stijging*. Uit deze waarnemingen zou men thans tot een overgangspunt bij 94° hebben moeten besluiten. Tengevolge der vóórverwarming op 150° was de overgangstemperatuur dus niet minder dan 7° gedaald. Deze proef leert tevens, dat er bij 96°.0 gelijktijdig meer dan twee modifikaties van het antimoon in het materiaal aanwezig waren.

11. De dilatometer werd daarna gedurende 12 uren op 225° ge-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 409 (1914).

[2]) Verslagen **22**, 1294, 1299, (1914).

houden. Thans bleek, dat bij 94°.6 (bij konstante temperatuur) een sterke *daling* intrad, (nl. 569 mm. in 48 uren, terwijl bij de proef van § 10 bij die temperatuur *stijging* van den meniskus had plaats gehad.

12. De boven in 't kort beschreven verschijnsels leeren, dat ook het *metallische* antimoon, zooals men het tot dusverre kende, een metastabiel systeem is, waarin in het algemeen gelijktijdig meer dan twee allotrope modifikaties aanwezig zijn. Op de vormen, die hier een rol spelen, hopen wij later terug te komen.

Utrecht, April 1914. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt, mede namens Mej. W. C. DE BAAT, eene mededeeling aan: „*Over het stelsel: Kopersulfaat, Koperchlorid, Kaliumsulfaat, Kaliumchlorid en water bij* 30°.

1. *Inleiding.*

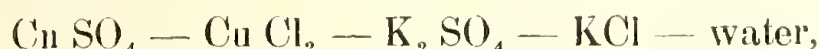
In vorige mededeelingen [1]) hebben wij de quaternaire stelsels:

$$Cu\,SO_4 - Cu\,Cl_2 - (NH_4)_2\,SO_4 - NH_4\,Cl - \text{water}$$

en

$$Cu\,SO_4 - Cu\,Cl_2 - Na_2\,SO_4 - Na\,Cl - \text{water}$$

besproken; wij zullen thans het stelsel:



$$Cu\,SO_4 - Cu\,Cl_2 - K_2\,SO_4 - KCl - \text{water},$$

dat wij bij 30° onderzocht hebben, bespreken.

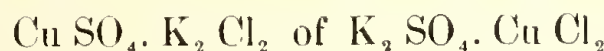
Als vaste phasen treden bij 30° op:

de anhydrische zouten: $K_2\,SO_4$ en KCl,

de hydraten: $Cu\,SO_4 . 5H_2O$ en $Cu\,Cl_2 . 2H_2O$,

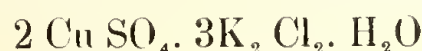
de dubbelzouten: $Cu\,SO_4 . K_2\,SO_4 . 6H_2O$ en $Cu\,Cl_2 . 2\,KCl . 2H_2O$.

Verder bestaat er een eigenaardig zout met de samenstelling:



$$Cu\,SO_4 . K_2\,Cl_2 \text{ of } K_2\,SO_4 . Cu\,Cl_2$$

al of niet met één molecuul H_2O, terwijl als metastabiele vaste phase enkele malen een zout met de samenstelling:

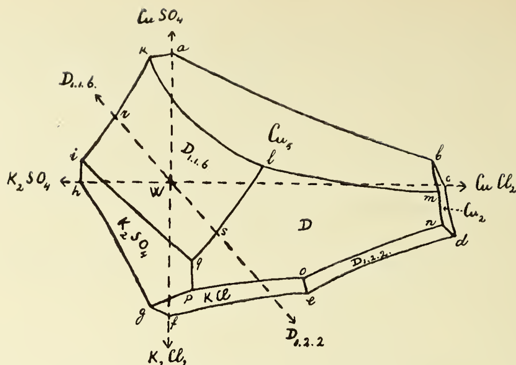


$$2\,Cu\,SO_4 . 3K_2\,Cl_2 . H_2O$$

is opgetreden.

In fig. 1 zijn de bij 30° optredende evenwichten schematisch voorgesteld; de zijden van het vierkant zijn weggelaten, slechts een deel der diagonalen met hun snijpunt W is geteekend. Fig 1 is niet de ruimtevoorstelling der evenwichten, maar hun projectie op

[1]) Deze Verslagen **17**, 586, (1909), **19** 1222 (1911) en Zeitschr. für Phys. Chemie **69**, 557, (1909).



het vierkant. Alvorens het quaternaire evenwicht te bespreken, zullen wij eerst de vier ternaire evenwichten beschouwen.

2. *De ternaire evenwichten.*

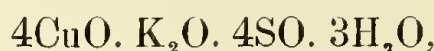
a) Het stelsel: $K_2\,SO_4 - KCl - H_2O$.

Als vaste phasen treden slechts het $K_2\,SO_4$ en het KCl op; in fig. 1 is de verzadigingslijn van het $K_2\,SO_4$ door *hg* en die van het KCl door *fg* voorgesteld. Punt *h* stelt dus de oplosbaarheid voor van het $K_2\,SO_4$, punt *f* die van het KCl in water; punt *g* is de oplossing, die met beide zouten verzadigd is.

b) Het stelsel: $Cu\,SO_4 - K_2\,SO_4 - H_2O$.

Dit stelsel is reeds vroeger onderzocht [1]); als vaste phasen treden op: $K_2\,SO_4$, $Cu\,SO_4.\,5H_2O$ en het dubbelzout $Cu\,SO_4.\,K_2\,SO_4.\,6H_2O$. De isothermen van 30° en 40° zijn experimenteel bepaald; die van 30° is in fig. 1 schematisch voorgesteld. De verzadigingskurve van het $K_2\,SO_4$ is door *hi*, die van het $Cu\,SO_4.\,5H_2O$ door *ak* en die van het dubbelzout door *ki* voorgesteld. Stelt men dit dubbelzout in fig. 1 door het punt $D_{1.1.6}$ voor, dan snijdt de lijn $WD_{1.1.6}$ kurve *ik* in een punt *r*. Het dubbelzout is dus zonder ontleding in water oplosbaar; zijne bij 30° verzadigde oplossing wordt door *r* voorgesteld.

Voor het onderzoek van het quaternaire stelsel is nog het volgende van belang. Verwarmt men eene waterige oplossing van $K_2\,SO_4$ + $Cu\,SO_4$ boven 50°, dan scheidt zich een licht groen zout uit de oplossing af. Meerburg vond voor de samenstelling van dit zout:



$$4CuO.\,K_2O.\,4SO.\,3H_2O,$$

[1]) P. A. Meerburg. Gedenkboek J. M. van Bemmelen, 356 (1910).

terwijl BRUNNER [1]), die dit basische zout het eerst onderzocht, in plaats van 3 moleculen H_2O vier moleculen vond.

c) Het stelsel: $Cu\,SO_4 - Cu\,Cl_2 - H_2O$.

Ook dit stelsel is reeds vroeger onderzocht [2]); als vaste phasen treden op: $Cu\,SO_4 . 5H_2O$ en $Cu\,Cl_2 . 2H_2O$. In fig. 1 stelt *ab* de verzadigingskurve van het $Cu\,SO_4 . 5H_2O$ en *cb* die van het $Cu\,Cl_2 . 2H_2O$ voor.

d) Het stelsel: $Cu\,Cl_2 - KCl - H_2O$.

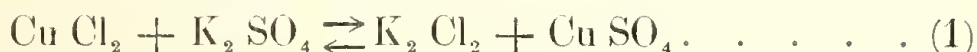
In dit stelsel, welks invariante (P) evenwichten reeds vroeger onderzocht zijn [3]), treden als vaste phasen op: KCl, $Cu\,Cl_2 . 2H_2O$, $Cu\,Cl_2 . 2KCl . 2H_2O$ en $Cu\,Cl_2 . KCl$. Dit laatste zout treedt echter alleen boven 57° op, zoodat bij 30° alleen: KCl, $Cu\,Cl_2\,2H_2O$ en $Cu\,Cl_2 . 2KCl . 2H_2O$ als vaste stoffen optreden.

De isotherme van 30° is in fig. 1 schematisch voorgesteld; *fe* is de verzadigingskurve van het KCl, *cd* die van het $Cu\,Cl_2 . 2H_2O$ en *ed* die van het $Cu\,Cl_2 . 2KCl . 2H_2O$. Stelt men in fig. 1 dit dubbelzout door $D_{1 . 2 . 2}$ voor, dan snijdt de lijn $WD_{1 . 2 . 2}$ niet kurve *ed*, maar wel kurve *fe*. Dit dubbelzout is dus bij 30° niet zonder ontleding in water oplosbaar, maar wordt onder afscheiding van KCl ontleed.

Deze isotherme van 30° is reeds vroeger bepaald [4]); ook wij hebben nog enkele punten bepaald.

3. *Het quaternaire stelsel.*

Op het eerste gezicht zou men kunnen denken dat het onderzochte stelsel uit vijf componenten is opgebouwd; daar er echter tusschen vier dezer stoffen de reactie:



$$Cu\,Cl_2 + K_2\,SO_4 \rightleftarrows K_2\,Cl_2 + Cu\,SO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

optreedt, zoo is dit niet het geval.

Met het oog op de bovenstaande dubbele ontleding (1) zullen wij de evenwichten voorstellen met behulp van een vierzijdige pyramide, wier grondvlak een vierkant is. De vier hoekpunten van dit vierkant geven de vier stoffen: $Cu\,SO_4$, $Cu\,Cl_2$, $K_2\,SO_4$ en K_2Cl_2 aan en wel zoo, dat de twee stoffen, die in reactie (1) aan dezelfde zijde van het reactieteeken staan, door een diagonaal van het vierkant ver-

[1]) BRUNNER. Pogg. Ann. **15** 476 (1829).

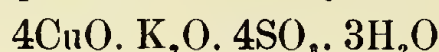
[2]) F. A. H. SCHREINEMAKERS. Deze Verslagen. l. c. en Zeitschr. Phys. Chem. **69** 557 (1909).

[3]) W. MEYERHOFFER. Zeitschrift für Phys. Chem. **0** 336 (1889) **5** 97 (1890).

[4]) H. FILIPPO; nog niet gepubliceerd.

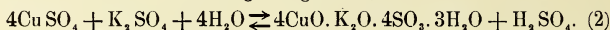
bonden zijn. Loodrecht boven het snijpunt W der diagonalen ligt de top van de pyramide, die het water voorstelt.

Bij het onderzoek van dit quaternaire stelsel zijn wij steeds gebleven beneden de temperatuur, waarbij zich het basische zout



$$4CuO.\,K_2O.\,4SO_3.\,3H_2O$$

afscheidt. Ware dit niet het geval geweest, dan zou de reactie



$$4CuSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O \rightleftarrows 4CuO.\,K_2O.\,4SO_3.\,3H_2O + H_2SO_4. \quad (2)$$

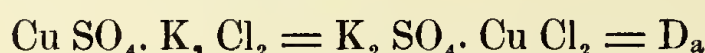
opgetreden zijn. Wij zouden dan een quinair stelsel, waarin reactie (1) en (2) optreden, te onderzoeken hebben gehad.

Daar de met eene vaste stof verzadigde quaternaire oplossingen door een vlak in de ruimte nl. het verzadigingsvlak voorgesteld worden, zoo heeft men zeven verzadigingsvlakken. Hunne projecties vindt men in fig. 1; hieruit blijkt dat zes dezer vlakken zijvlakken zijn en dat één middelvlak is.

a k l m b	is	het	verzadigingsvlak	van	het	$CuSO_4.\,5H_2O$
c b m n d	„	„	„	„	„	$CuCl_2.\,2H_2O$
d n o e	„	„	„	„	„	$CuCl_2.\,2KCl.\,2H_2O$
e o p g f	„	„	„	„	„	KCl
g p q i h	„	„	„	„	„	K_2SO_4
i q l k	„	„	„	„	„	$CuSO_4.\,K_2SO_4.\,6H_2O$
p q l m n o	„	„	„	„	„	D

Om een beter overzicht te krijgen is in de figuur op elk verzadigingsvlak de vaste stof aangegeven, waarmede de oplossingen verzadigd zijn. Ter afkorting hebben wij $CuSO_4.\,5H_2O = Cu_5$, $CuCl_2.\,2H_2O = Cu_2$, $CuCl_2.\,2KCl.\,2H_2O = D_{1\cdot2\cdot2}$ en $CuSO_4.\,K_2SO_4.\,6H_2O = D_{1\cdot1\cdot6}$ gesteld.

Het middelvlak *p q l m n o* is het verzadigingsvlak van een zout, dat wij door D hebben voorgesteld. Om de samenstelling van dit zout te vinden hebben wij de restmethode toegepast, nl. de analyse van oplossing en bijbehoorende rest. Uit talrijke bepalingen volgt dat dit zout de samenstelling:



$$CuSO_4.\,K_2Cl_2 = K_2SO_4.\,CuCl_2 = D_a$$

of $$CuSO_4.\,K_2Cl_2\,H_2O = K_2SO_4.\,CuCl_2.\,H_2O = D_x$$

heeft. Eenige bepalingen wezen nl. op D_a, andere op D_x, weer andere op een mengsel van D_a en D_x, zoodat er in het gebied *p q l m n o* fig. 1) misschien de twee zouten D_a en D_x optreden.

De waarschijnlijkheid, dat er in dit gebied meer dan één vast zout optreedt, wordt door de volgende waarnemingen nog verhoogd. In eenige gevallen bezonk de vaste stof na het schudden (dat soms

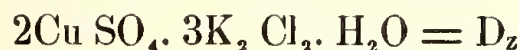
wel een maand en langer duurde) binnen enkele uren tot een groenachtig poeder; in andere gevallen vormde zich een groenachtige of blauwgroenachtige pap, die na dagen nog niet bezonk, maar aan de wanden van het schudfleschje kleefde. In het eerste geval kon men een groot deel der moederloog door afzuiging gemakkelijk verwijderen; in het laatste geval bleek dit vrij wel onmogelijk.

Uit dit alles blijkt wel dat er in het door D aangegeven verzadigingsvlak (fig. 1) verschillende zouten kunnen optreden, waarvan twee de samenstelling D_a en D_x hebben.

Uit de ligging der met D_a of D_x verzadigde oplossingen in het door D aangegeven gebied der fig. 1 volgt echter dat één dezer zouten metastabiel moet zijn ten opzichte van het andere; misschien zijn ze beide wel nog metastabiel ten opzichte van een derde, dat wij bij ons onderzoek echter niet hebben gevonden.

Om de met vast zout verzadigde oplossingen van het verzadigingsvlak D te krijgen, brachten wij de stoffen in zulke verhoudingen bij elkaar dat zich de vaste stof nu eens uit $Cu\,SO_4 . 5H_2O + KCl$, dan weer uit $Cu\,Cl_2 . 2H_2O + K_2\,SO_4$ moest vormen. In beide gevallen vormde zich nu eens D_a, dan weer D_x.

In enkele gevallen trad ook een dubbelzout van de samenstelling:



$$2Cu\,SO_4 . 3K_2\,Cl_2 . H_2O = D_z$$

als vaste phase op. Later is het ons echter niet meer gelukt dit zout te krijgen, maar trad daarvoor of D_a of D_x in de plaats. Het zout D_z zal zeer waarschijnlijk dus alleen in metastabielen toestand optreden.

Wegens de onzekerheid ten opzichte van de stof D, zullen wij de evenwichten verder beschrijven alsof er in het gebied *p q l m n o* slechts eene enkele vaste stof D optreedt. Mochten er in dit gebied meerdere vaste phasen in stabielen toestand kunnen optreden, dan zijn de noodige veranderingen in dit gebied wel aan te brengen.

De snijlijnen der verzadigingsvlakken stellen de quaternaire oplossingen voor, die met twee vaste stoffen verzadigd zijn, dus de quaternaire verzadigingslijnen. De grenslijnen der verzadigingsvlakken op de zijvlakken van de pyramide vormen de reeds hiervoor besproken ternaire verzadigingskurven der vier ternaire stelsels.

De quaternaire verzadigingskurven zijn de volgende:

g p	de verzadigingslijn	van	$K_2\,SO_4$	+	KCl
i q	„	„	$K_2\,SO_4$	+	$D_{1.1.6}$
k l	„	„	Cu_5	+	$D_{1.1.6}$
b m	„	„	Cu_5	+	Cu_2

d n	de verzadigingslijn	van	Cu_2	$+ D_{1\cdot2\cdot2}$
e o	,,	,,	,,	KCl	$+ D_{1\cdot2\cdot2}$
p q	,,	,,	,,	K_2SO_4	$+ D$
g l	,,	,,	,,	$D_{1\cdot1\cdot6}$	$+ D$
l m	,,	,,	,,	Cu_5	$+ D$
m n	,,	,,	,,	Cu_2	$+ D$
n o	,,	,,	,,	$D_{1\cdot2\cdot2}$	$+ D$
o p	,,	,,	,,	KCl	$+ D$

De eerste zes verzadigingslijnen zijn zijcurven; ieder dezer heeft nl. een uiteinde op een der zijvlakken van de pyramide. De laatste zes verzadigingslijnen zijn middencurven; ieder dezer heeft n.l. zijn beide uiteinden binnen de pyramide.

De snijpunten der verzadigingsvlakken stellen de quaternaire oplossingen voor, die met drie vaste stoffen verzadigd zijn, dus de quaternaire verzadigingspunten. In elk dezer punten komen drie quaternaire verzadigingskurven samen. In de ternaire verzadigingspunten, die wij hiervoor reeds besproken hebben, komen twee ternaire en eene quaternaire verzadigingscurve samen.

De quaternaire verzadigingspunten zijn de volgende:

p	verzadigd	met	K_2SO_4	$+ KCl$	$+ D$
q	,,	,,	K_2SO_4	$+ D_{1\cdot1\cdot2}$	$+ D$
l	,,	,,	Cu_5	$+ D_{1\cdot1\cdot6}$	$+ D$
m	,,	,,	Cu_5	$+ Cu_2$	$+ D$
n	,,	,,	Cu_2	$+ D_{1\cdot2\cdot2}$	$+ D$
o	,,	,,	KCl	$+ D_{1\cdot2\cdot2}$	$+ D$

Zooals uit fig. 1 gemakkelijk is in te zien kan in tegenwoordigheid van oplossing:

K_2SO_4 bestaan naast: KCl of D of $D_{1\cdot1\cdot6}$

maar niet naast: Cu_5 of Cu_2 of $D_{1\cdot2\cdot6}$

KCl naast: K_2SO_4 of D of $D_{1\cdot2\cdot2}$.

maar niet naast: $D_{1\cdot1\cdot6}$ of Cu_5 of Cu_2

$D_{1\cdot2\cdot2}$ naast: KCl of D of Cu_2

maar niet naast: K_2SO_4 of $D_{1\cdot1\cdot6}$ of Cu_5.

Cu_2 naast: Cu_5 of D of $D_{1\cdot2\cdot2}$

maar niet naast: KCl of K_2SO_4 of $D_{1\cdot1\cdot6}$

Cu_5 naast: Cu_2 of D of $D_{1\cdot1\cdot6}$

maar niet naast: K_2SO_4 of KCl of $D_{1\cdot2\cdot2}$

$D_{1\cdot1\cdot6}$ naast: Cu_5 of D of K_2SO_4

maar niet naast: KCl of $D_{1\cdot2\cdot2}$ of Cu_2

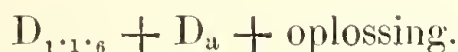
D naast alle andere stoffen.

Uit de figuur zijn verschillende gevolgtrekkingen te maken. Beschouwen wij het gedrag van het zout D ten opzichte van water.

Als D het zout D_a is, dan wordt het in de ruimtevoorstelling aangegeven door het snijpunt W der diagonalen (fig. 1). Is D echter het waterhoudende zout D_x dan ligt het in de ruimtevoorstelling op de lijn, die den top van de pyramide met het snijpunt der diagonalen verbindt. Nemen wij aan dat $D = D_a$ is en noemen wij den top van de pyramide T, zoodat punt T het water voorstelt. Daar de lijn D_aT het verzadigingsvlak van D_a niet snijdt, is D_a niet zonder ontleding in water oplosbaar. De lijn D_aT snijdt echter wel het verzadigingsvlak *i k l q* van het $D_{1.1.6}$, zoodat het zout $D_a = Cu\,SO_4 . K_2\,Cl_2 = K_2\,SO_4 . Cu\,Cl_2$ door water onder afscheiding van $D_{1.1.6} = Cu\,SO_4 . K_2\,SO_4 . 6H_2O$ ontleed wordt. Men ziet hieruit dat men het zout D_a niet ter bevrijding van zijn moederloog met water kan uitwasschen, daar dit ontleding tengevolge heeft.

Wil men nauwkeurig onderzoeken wat er zal gebeuren, als men D_a en water samenbrengt, dan moeten wij nagaan, welke ruimten van de pyramide door de lijn D_aT gesneden worden. Hieruit blijkt o.a. het volgende. Voegt men D_a bij water, dan ontstaan eerst onverzadigde oplossingen, die in fig. 1 door het punt W voorgesteld worden. (Men bedenke hierbij dat fig. 1 de projectie der ruimtevoorstelling en dat punt W de projectie der lijn D_aT is). Bij verdere toevoeging van D_a ontstaat de oplossing W, die met $D_{1.1.6}$ verzadigd kan zijn (dit $D_{1.1.6}$ is echter nog niet als vaste phase aanwezig), dus de oplossing W van het verzadigingsvlak *i q l k*.

Bij verdere toevoeging van D_a scheidt zich nu $D_{1.1.6}$ af en de oplossing doorloopt in fig. 1 de rechte lijn Ws; deze rechte lijn is de projectie van eene op het verzadigingsvlak *i q l k* liggende kurve. Voegt men zooveel D_a toe, dat de oplossing het punt s bereikt, dan zal verdere toevoeging van D_a de oplossing niet meer veranderen en vormt zich:



$$D_{1.1.6} + D_a + \text{oplossing}.$$

Wil men onderzoeken wat er zal gebeuren, als men $K_2\,SO_4$, $Cu\,Cl_2$ en water in wisselende hoeveelheden bij elkaar voegt, dan moet men de ruimtevoorstelling snijden door het platte vlak $K_2\,SO_4$ — $Cu\,Cl_2$ — T. Brengt men KCl — $Cu\,SO_4$ en water in wisselende hoeveelheden bij elkaar, dan moet men het platte vlak $K_2\,Cl_2$ — $Cu\,SO_4$ — T aanbrengen.

Daar de wijze, waarop deze doorsneden met de verzadigingsvlakken, verzadigingslijnen en de verschillende ruimten te verkrijgen zijn,

TABEL I.

Het ternaire stelsel $K_2SO_4 - KCl - H_2O$ bij 30°.

Punt	Samenstelling der oplossingen in gewichtsproc.			in molproc.			Vaste phase.
	K_2SO_4	KCl	H_2O	K_2SO_4	K_2Cl_2	H_2O	
h	11.5	0	88.5	1.33	0	98.67	K_2SO_4
	2.55	17.45	80.0	0.32	2.56	97.12	„
g	1.09	26.20	72.71	0.15	4.16	95.69	$K_2SO_4 + KCl$
f	0	27.22	72.78	0	4.32	95.68	KCl.

TABEL II.

Het quaternaire stelsel: $CuSO_4 - CuCl_2 - K_2SO_4 - K_2Cl_2 - H_2O$ bij 30°.

Samenstelling der oplossingen in gewichtsprocenten.

Punt	$CuSO_4$	$CuCl_2$	K_2SO_4	KCl	H_2O	Vaste phase.
K	20.60	0	3.61	0	75.79	$Cu_5 + D_{1\cdot1\cdot6}$
Kurve *kl*	14.60	5.23	3.73	0	76.44	„
	10.02	10.74	4.56	0	74.68	„
	1.70	24.48	6.92	0	66.90	„
l	7.43	23.75	0	6.26	62.56	$Cu_5 + D_{1\cdot1\cdot6} + D$
i	1.63	0	12.01	0	86.36	$K_2SO_4 + D_{1\cdot1\cdot6}$
Kurve *iq*	1.63	0	9.13	2.98	86.26	„
	1.72	0	6.76	6.01	85.51	„
	0	2.13	5.74	9.84	82.29	„
	0	5.05	3.82	16.02	75.11	„
	2.96	6.07	0	21.86	69.11	„
q	2.97	6.68	0	21.97	68.38	$K_2SO_4 + D_{1\cdot1\cdot6} + D$
g	0	0	1.09	26.20	72.71	$K_2SO_4 + KCl$
Kurve *gp*	1.75	4.80	0	25.32	68.13	„
p	2.06	6.56	0	24.68	66.70	$K_2SO_4 + KCl + D$

TABEL II.

Het quaternaire stelsel: $Cu SO_4 - Cu Cl_2 - K_2 SO_4 - K_2Cl_2 - H_2O$ bij 30°.

Samenstelling der oplossingen in gewichtsprocenten.

Punt	$Cu SO_4$	$Cu Cl_2$	$K_2 SO_4$	K Cl	H_2O	Vaste phase.
p	2.06	6.56	0	24.68	66.70	$K_2 SO_4 + KCl + D$
Kurve *pq*	2.34	6.71	0	23.32	67.60	$K_2 SO_4 + D$
	2.61	6.63	0	22.17	68.59	"
q	2.97	6.68	0	21.97	68.38	$K_2 SO_4 + D_{1 \cdot 1 \cdot 6} + D$
q	2.97	6.68	0	21.97	68.38	$K_2 SO_4 + D_{1 \cdot 1 \cdot 6} + D$
	2.94	7.86	0	17.03	68.92	$D_{1 \cdot 1 \cdot 6} + D$
	3.15	11.00	0	17.31	68.54	"
Kurve *ql*	4.03	17.37	0	11.81	66.79	"
	4.85	20.30	0	9.44	65.41	"
	7.53	23.31	0	6.63	62.53	"
l	7.43	23.75	0	6.26	62.56	$Cu_5 + D_{1 \cdot 1 \cdot 6} + D$
p	2.06	6.56	0	24.68	66.70	$K_2 SO_4 + K Cl + D$
	1.54	9.22	0	23.64	65.60	$K Cl + D$
	1.34	10.86	0	23.11	64.69	"
	1.30	11.29	0	22.80	64.11	"
Kurve *po*	0.80	16.95	0	21.28	60.97	"
	0.75	17.51	0	21.35	60.39	"
	0.72	18.56	0	21.37	59.35	"
o	0.56	21.43	0	20.47	57.54	$K Cl + D + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
e	0	21.62	0	20.86	57.52	$K Cl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
o	0.56	21.43	0	20.47	57.54	$K Cl + D + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
o	0.56	21.43	0	20.47	57.54	$K Cl + D + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
	0.59	26.09	0	16.83	56.49	$D + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
Kurve *on*	0.63	29.41	0	15.01	54.95	"
	0.71	32.60	0	13.10	53.59	"
	0.70	37.61	0	10.62	51.07	"
n	0.94	42.45	0	7.86	48.75	$Cu + D + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$

TABEL II.

Het quaternaire stelsel: $Cu SO_4 — Cu Cl_2 — K_2 SO_4 — K_2 Cl_2 — H_2O$ bij 30°.

Samenstelling der oplossingen in gewichtsprocenten.

Punt	$Cu SO_4$	$Cu Cl_2$	$K_2 SO_4$	K Cl	H_2O	Vaste phase.
n	0.94	42.45	0	7.86	48.75	$Cu_2 + D + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
d	0	43.1	0	8.4	48.5	$Cu_2 + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
n	0.94	42.45	0	7.86	48.75	$Cu_2 + D + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
Kurve *mn*	1.59	42.30	0	5.88	50.23	$Cu_2 + D$
m	3.46	40.95	0	4.34	51.25	$Cu_2 + Cu_5 + D$
m	3.46	40.95	0	4.34	51.25	$Cu_2 + Cu_5 + D$
b	2.89	42.77	0	0	54.34	$Cu_2 + Cu_5$
	3.46	40.95	0	4.34	51.25	$Cu_2 + Cu_5 + D$
	4.15	36.69	0	4.79	54.37	$Cu_5 + D$
Kurve *ml*	4.48	34.33	0	5.14	56.05	„
	5.48	29.55	0	5.74	59.23	„
l	7.43	23.75	0	6.26	62.56	$Cu_5 + D_{1 \cdot 1 \cdot 6} + D$
Verzadigingsvlak D.	4.90	24.49	0	7.64	62.97	
	2.88	10.71	0	18.57	67.84	
	2.29	10.44	0	20.12	73.15	
	2.15	10.83	0	19.97	67.05	
	2.13	11.38	0	19.60	66.89	
	1.75	11.01	0	21.24	66.00	
	1.31	16.67	0	18.54	63.48	
	1.31	16.57	0	18.68	63.44	
	0.89	23.19	0	16.38	59.54	
	0.85	23.73	0	16.25	59.17	
	0.66	21.80	0	15.92	61.62	
	1.03	27.10	0	13.70	58.17	
	0.77	32.57	0	12.43	54.23	
	2.03	27.75	0	9.93	60.29	
	1.47	39.11	0	7.17	52.25	
	6.06	19.84	0	7.75	66.35	Verzad.vlak $D_{1 \cdot 1 \cdot 6}$

TABEL III.

Het quaternaire stelsel: $CuSO_4 - CuCl_2 - K_2SO_4 - K_2Cl_2 - H_2O$ bij 30°.
Ionen Cu, K_2, SO_4 en Cl_2 en Molen H_2O in eene hoeveelheid oplossing, die in het geheel 100 Molen bevat.

Punt	Cu	K_2	SO_4	Cl_2	H_2O	Vaste phase.
K	2.96	0.48	3.44	0	96.56	$Cu_5 + D_{1\cdot1\cdot6}$
Kurve *Kl*	2.97	0.49	2.57	0.89	96.54	"
	3.34	0.61	2.10	1.85	96.05	"
	4.88	1.01	1.28	4.61	94.11	"
l	5.98	1.12	1.25	5.85	92.90	$Cu_5 + D_{1\cdot1\cdot6} + D$
i	0.21	1.41	1.62	0	98.38	$K_2SO_4 + D_{1\cdot1\cdot6}$
Kurve *iq*	0.21	1.49	1.29	0.41	98.30	"
	0.22	1.64	1.03	0.83	98.14	"
	0.34	2.11	0.70	1.75	97.55	"
	0.86	2.98	0.51	3.33	96.16	"
	1.58	3.62	0.46	4.74	94.80	"
q	1.70	3.68	0.46	4.92	94.62	$K_2SO_4 + D_{1\cdot1\cdot6} + D$
g	0	4.31	0.15	4.16	95.69	$K_2SO_4 + KCl$
Kurve *gp*	1.17	4.25	0.28	5.14	94.58	"
p	1.56	4.21	0.33	5.44	94.23	$K_2SO_4 + KCl + D$
p	1.56	4.21	0.33	5.44	94.23	$K_2SO_4 + KCl + D$
Kurve *pq*	1.63	3.94	0.37	5.20	94.43	$K_2SO_4 + D$
	1.64	3.70	0.41	4.93	94.66	"
q	1.70	3.68	0.46	4.92	94.62	$K_2SO_4 + D + D_{1\cdot1\cdot6}$
q	1.70	3.68	0.46	4.92	94.62	$K_2SO_4 + D + D_{1\cdot1\cdot6}$
Kurve *ql*	1.92	3.51	0.46	4.97	94.57	$D_{1\cdot1\cdot6} + D$
	2.52	2.89	0.49	4.92	94.59	"
	3.92	2.01	0.64	5.29	94.07	"
	4.68	1.63	0.78	5.53	93.69	"
	5.90	1.19	1.26	5.83	92.91	"
l	5.98	1.12	1.25	5.85	92.90	$Cu_5 + D_{1\cdot1\cdot6} + D$

TABEL III.

Het quaternaire stelsel: $CuSO_4 - CuCl_2 - K_2SO_4 - K_2Cl_2 - H_2O$ bij 30°.
Ionen Cu, K_2SO_4 en Cl_2 en Molen H_2O in eene hoeveelheid oplossing, die in het geheel 100 Molen bevat.

Punt	Cu	K_2	SO_4	Cl_2	H_2O	Vaste phase.
p	1.56	4.21	0.33	5.44	94.23	$K_2SO_4 + KCl + D$
	2.02	4.09	0.25	5.8[illegible]	93.89	$KCl + D$
	2.33	4.04	0.22	6.15	93.63	"
	2.40	3.99	0.21	6.18	93.61	"
Kurve *po*	3.58	3.90	0.14	7.34	92.52	"
	3.72	3.95	0.13	7.54	92.33	"
	3.98	4.00	0.12	7.86	92.02	"
o	4.66	3.93	0.10	8.49	91.41	$KCl + D + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
e	4.58	3.93	0	8.51	91.49	$KCl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
o	4.66	3.93	0.10	8.49	91.41	$KCl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2} + D$
o	4.66	3.93	0.10	8.49	91.41	$KCl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2} + D$
	5.74	3.27	0.11	8.90	90.99	$D + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
	6.60	2.98	0.12	9.46	90.42	"
Kurve *on*	7.46	2.66	0.13	9.99	89.88	"
	8.91	2.23	0.14	11.00	88.86	"
n	10.44	1.71	0.19	11.96	87.85	$Cu_2 + D_{1 \cdot 2 \cdot 2} + D$
n	10.44	1.71	0.19	11.96	87.85	$Cu_2 + D_{1 \cdot 2 \cdot 2} + D$
d	10.44	1.84	0	12.28	87.72	$Cu_2 + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
n	10.44	1.71	0.19	11.96	87.85	$Cu_2 + D_{1 \cdot 2 \cdot 2} + D$
Kurve *nm*	10.30	1.25	0.32	11.23	88.45	$Cu_2 + D$
m	10.19	0.91	0.68	10.42	88.90	$Cu_2 + Cu_5 + D$
m	10.19	0.91	0.68	10.42	88.90	$Cu_2 + Cu_5 + D$
b	10.03	0	0.54	9.49	89.97	$Cu_2 + Cu_5$

TABEL III.

Het quaternaire stelsel: $CuSO_4 - CuCl_2 - K_2SO_4 - K_2Cl_2 - H_2O$ bij 30°.
Ionen Cu, K_2 SO_4 en Cl_2 en Molen H_2O in eene hoeveelheid oplossing, die in het geheel 100 Molen bevat.

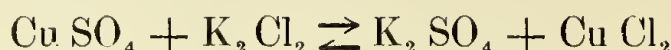
Punt	Cu	K_2	SO_4	Cl_2	H_2O	Vaste phase.
m	10.19	0.91	0.68	10.42	88.90	$Cu_2 + Cu_5 + D$
	8.93	0.94	0.78	9.09	90.13	$Cu_2 + D$
	8.27	1.01	0.82	8.46	90.72	,,
	7.10	1.07	0.96	7.21	91.83	,,
l	5.98	1.12	1.25	5.85	92.90	$Cu_5 + D_{1 \cdot 1 \cdot 6} + D$
Verzadigingsvlak D	5.67	1.36	0.82	6.21	92.97	
	2.45	3.12	0.45	5.12	94.43	
	2.14	3.15	0.33	4.96	94.71	
	2.38	3.39	0.34	5.43	94.23	
	2.49	3.34	0.34	5.49	94.17	
	2.38	3.65	0.28	5.75	93.97	
	3.50	3.29	0.22	6.57	93.21	
	3.48	3.32	0.22	6.58	93.20	
	4.96	3.06	0.16	7.86	91.98	
	5.09	3.05	0.15	7.99	91.86	
	5.57	2.86	0.11	8.32	91.57	
	5.89	2.60	0.18	7.31	91.51	
	7.39	2.50	0.14	9.75	90.11	
	6.03	1.83	0.35	7.51	92.14	
	9.24	1.48	0.28	10.44	89.28	
	4.73	1.33	0.97	5.09	93.94	Verzad.vlak $D_{1 \cdot 1 \cdot 6}$.

reeds vroeger besproken is [1]), zoo zullen wij deze methode hier thans niet toepassen.

In tabel II en III vindt men de samenstellingen van verschillende oplossingen aangegeven; de vaste phasen, waarmede deze oplossingen verzadigd zijn, hebben wij met behulp der restmethode langs graphischen weg afgeleid.

[1]) F. A. H. SCHREINEMAKERS. Zeitschr. f. Phys. Chem. 66 699 (1909).

In tabel II zijn de samenstellingen uitgedrukt in gewichtsprocenten; van de vier zouten $Cu\,SO_4, Cu\,Cl_2, K_2\,SO_4$ en $K_2\,Cl_2$ zijn er telkens slechts drie opgegeven. Dit is ook voldoende, want wil men de samenstelling ook in het vierde zout uitdrukken, dan kan dat met behulp der reactievergelijking:



$$Cu\,SO_4 + K_2Cl_2 \rightleftarrows K_2\,SO_4 + Cu\,Cl_2$$

op oneindig vele wijzen geschieden. Hiertoe moeten de hoeveelheden der stoffen, die aan bovenstaande reactie deelnemen, in gewichtshoeveelheden uitgedrukt worden.

In tabel III zijn de samenstellingen in het aantal ionen Cu, K_2, SO_4 en Cl_2 en molen H_2O, die voorkomen in eene hoeveelheid oplossing, die in het geheel 100 molen bevat.

Bevat eene oplossing a ionen Cu, b ionen K_2, c ionen SO_4, d ionen Cl_2 en w molen water, dan is dus

$$a + b = c + d \text{ en } w + a + b = w + c + d = 100$$

Leiden. *Anorg. Chem. Lab.*

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van Mevr. T. EHRENFEST-AFANASSJEWA: *„Bijdrage tot de theorie der overeenstemmende toestanden."*

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

§ 1. MESLIN [1]) heeft getracht te bewijzen, dat elke toestandsvergelijking, die hetzelfde aantal materieele constanten als veranderlijken bevat, te reduceeren is op een universeele gedaante (d.i. op zoodanigen vorm, dat geen parameters meer voorkomen, die met de stof veranderen), indien men de variabelen door hunne verhoudingen tot geschikte bijzondere waarden vervangt, die men bij verschillende stoffen als „overeenstemmende" kan aanduiden.

Bij nader onderzoek blijkt echter, dat de gelijkheid van het aantal der parameters en dat der veranderlijken voor het bestaan van overeenstemmende toestanden noch noodig, noch voldoende is.

Hier zal een methode worden gegeven, om te beslissen, of een gegeven vergelijking het bestaan van overeenstemmende toestanden toelaat. Deze methode levert tegelijkertijd de mogelijkheid de eventueel correspondeerende waarden der veranderlijken voor verschillende stoffen te berekenen.

1) MESLIN: Sur l'équation de VAN DER WAALS et la démonstration du théorème des états correspondants C.R. 1893, p. 135.

§ 2. In de eerste plaats zullen wij het begrip: Overeenstemmende toestanden in eenigszins algemeeneren vorm preciseeren. Gegeven zij een vergelijking tusschen een stelsel van n veranderlijken: $x_1, x_2, \ldots x_n$ en een aantal m zoodanige parameters: $C_1, C_2, \ldots C_m$, dat zij bij verandering van bepaalde omstandigheden (*bijvoorbeeld* van de stof) veranderen kunnen.

Ons zij een *willekeurig* systeem van bijzondere waarden: $x_1', x_2', \ldots x_n'$ (wij zullen het verkort door x_i' aanduiden) der veranderlijken x_i bekend, dat bij bepaalde bijzondere waarden C_i' der parameters C_i aan deze vergelijking voldoet.

Men voert de volgende nieuwe veranderlijken in:

$$y_1 = \frac{x_1}{x_1'} \quad , \quad y_2 = \frac{x_2}{x_2'}, \ldots y_n = \frac{x_n}{x_n'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Alle constanten S_j van de zoo getransformeerde vergelijking kunnen worden berekend als functies der vroegere constante coëfficienten, der waarden C_i' en der waarden x_h'.

Nemen de parameters C_i andere bijzondere waarden C_i'' aan, dan zullen andere systemen van speciale waarden der veranderlijken aan de oorspronkelijke vergelijking voldoen.

Er kan zich het geval voordoen, dat zich onder hen een zoodanig systeem van waarden:

$$x_1'', x_2'', \ldots x_n''$$

bevindt, dat bij het vervangen van xi door:

$$y_i = \frac{x_i}{x_i''} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

de constanten van de getransformeerde vergelijking juist dezelfde getalwaarden S_j als in het eerste geval aannemen. *Zulke waarden* $x_1'', x_2'', \ldots x_n$ noemen wij *met de waarden* $x_1', x_2', \ldots x_n$ *overeenkomstig* en den *toestand*, die door de waarden x_i'' gedefineerd wordt, met dien door de waarden x_i *overeenkomstig* (of met hem *overeenstemmend* of *correspondeerend*).

Den vorm, waartoe in dit geval de gegeven vergelijking door de substitutie $y_i = \frac{x_i}{x_i'}$, resp. $y_i = \frac{x_i}{x_i''}$ herleid wordt, duiden wij aan door het woord *universeel*.

§ 3. Heeft men bij het systeem x_i' het er mede correspondeerende x_i'' gegeven, dan kan gemakkelijk het systeem x_{i1}'' berekend worden, dat correspondeert met elk ander systeem x_{i1}' van x_i waarden, dat aan de vergelijking in het eerste geval voldoet en wel met behulp der volgende vergelijkingen:

$$\frac{x_i{}'}{x_{i1}{}'} = \frac{x_i{}''}{x_{i1}{}''}.$$

Inderdaad, de waarden $x_i{}'$ resp. $x_i{}''$ voldoen aan de oorspronkelijke vergelijking, als daarin de parameters C_i de waarden $C_i{}'$ resp. $C_i{}''$ aannemen. Heeft men nu de substitutie:

$$y_i = \frac{x_i}{x'_{i1}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

uitgevoerd, dan nemen de constanten S_i, die wij berekend hebben, andere waarden, stel S_{i1} aan en men moet nu zoeken naar de waarden $x_{i1}{}''$, die de grootheden S_{i1} invariant houden bij vervangen van $C_i{}'$ door $C_i{}''$, als men de substitutie:

$$y_i = \frac{x_i}{x_{i1}{}''} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

uitvoert.

Daar echter de waarden $x_i{}'$ aan de gegeven vergelijking voldoen, voldoen

$$y_{i1}{}' = \frac{x_i{}'}{x_{i1}{}'}$$

aan de getransformeerde vergelijking. De constanten van de getransformeerde vergelijking veranderen niet wanneer men $y_{i1}{}'$ door

$$\frac{x_i{}''}{x_{i1}{}''} = \frac{x_i{}'}{x_{i1}{}'}$$

vervangt.

Bij de correspondeerende waarden $x_i{}''$ behoort dus de breuk:

$$\frac{x_i{}''}{x_{i1}{}''} = \frac{x_i{}'}{x_{i1}{}'}$$

dus met $x_{i1}{}'$ correspondeert $x_{i1}{}''$.

Dus is bewezen: *in het geval van een systeem van waarden, correspondeerend met een systeem van oplossingen, bestaat er ook een met elk ander systeem van oplossingen correspondeerend systeem* (*als $C_i{}'$ vervangen zijn door $C_i{}''$*).

§ 4. Om een systeem $x_i{}''$ te vinden, indien het systeem $x_i{}'$ *gegeven* is, letten wij op elk product van machten der veranderlijken:

$$P_i = x_1{}^{\alpha_{i1}} \; x_2{}^{\alpha_{i2}} \ldots\ldots x_n{}^{\alpha_{in}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

dat als afzonderlijk argument in de gegeven vergelijking optreedt. Wij zullen dus de gegeven vergelijking als volgt schrijven:

$$\Phi\,(K_1 P_1\,, K_2 P_2\,, \ldots . K_k P_k\,; L_1\,, L_2 \ldots . L_l) = 0 \quad . \; . \; . \quad (7)$$

K_i en L_i zijn constanten met betrekking tot x_i, daarbij zijn L_i die constanten, die niet als *factor van* P_i, maar op *elk andere manier*

voorkomen. Onder de K_i en L_i zijn dus ook de variabele parameters (of functies daarvan) begrepen.

Stel de constanten K_i, L_i hebben in het eerste, resp. tweede geval de speciale waarden:

$$K_i', L_i', \text{ resp. } K_i'', L_i''$$

(diegene onder hen, die van C_i onafhankelijk zijn, hebben in beide gevallen dezelfde waarde), deze zijn als *gegeven* te beschouwen. Elke veranderlijke kunnen wij ook op de volgende manier schrijven:

$$x_i = x_i' \frac{x_i}{x_i'} = x_i' y_i .$$

Zetten wij ze in dien vorm in de vergelijking (7), dan neemt deze de volgende gedaante aan:

$$\Phi\,(Q_1' P_1(y), \dots Q_k' P_k(y) ; L_1', \dots L_l') = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waarin

$$Q_i' \quad = K_i' P_i' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$$P_i' \quad = x_1'^{\alpha_{i1}} x_2'^{\alpha_{i2}} \dots x_n'^{\alpha_{in}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

$$P_i(y) = y_1^{\alpha_{i1}} y_2^{\alpha_{i2}} \dots y_n^{\alpha_{in}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

beteekenen.

Nu is blijkbaar de vraag, zoodanige waarden x_i'' te vinden, dat, als C_i' door C_i'' en x_i' door x_i'' vervangen wordt, alle constanten Q_i en L_i — eventueel op een factor na, waardoor alle termen der vergelijking gedeeld kunnen worden — dezelfde waarden aannemen.

Voeren wij deze deeling uit — de bewuste factor zij R (deze kan zoowel een van de Q_i als een van de L_i zijn), dan blijven in het geheel $k + l - 1$ constanten over, die 4 verschillende vormen kunnen hebben:

$$Q_j , \frac{Q_g}{R} \; ; \; L_h , \frac{L_j}{R} .$$

De gezochte x_i'' moeten nu voldoen aan de volgende vergelijkingen:

$$\left. \begin{aligned} Q_f' &= Q_f'' \\ \frac{Q_g'}{R'} &= \frac{Q_g''}{R''} \\ \frac{L_j'}{R'} &= \frac{L_j''}{R''} \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

en daarenboven moeten de volgende vergelijkingen gelden:

$$L_h' = L_h'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Het aantal der vergelijkingen (12), waarin x_i'' voorkomt, is geheel onafhankelijk van het aantal m der variabele parameters C_i.

Wanneer aan alle vergelijkingen (13) en aan al diegenen onder

de vergelijkingen (12), die x_i'' niet bevatten, voldaan is, dan kunnen nog de volgende drie gevallen voorkomen.

1. De vergelijkingen (12) zijn met elkander strijdig (een groep van s der gezochte waarden wordt door meer dan s onafhankelijke vergelijkingen gedefinieerd).

2. Ze hebben *een* of *een eindig aantal* systemen van oplossingen. (Noodig, alhoewel niet voldoende, is daarvoor, dat het aantal onafhankelijke vergelijkingen, waarin x_i'' voorkomt, gelijk aan n is. Dus mag m niet grooter dan n zijn).

Welk van de systemen van oplossingen met het gegeven systeem x_i' correspondeert, moet in elk afzonderlijk geval door een nader onderzoek beslist worden.

Dit is het geval, waarin men overeenstemmende toestanden heeft.

3. Ze hebben een oneindig aantal systemen van oplossingen. (Noodig is daarvoor, dat n grooter is, dan het aantal der van elkander onafhankelijke vergelijkingen). Men kan in dit geval, als men wil, spreken van overeenstemmende toestanden bij dezelfde condities (b.v. voor dezelfde stof).

§ 5. Wij zullen nu nagaan, hoe Meslin tot een andere conclusie is gekomen. Meslin gaat van de overtuiging uit, dat alle constanten van een vergelijking onafhankelijk van de keuze der eenheden zijn, indien elke veranderlijke in de vergelijking gedeeld is door een bijzondere waarde ervan. Dit is volkomen juist. Eveneens is het juist, zooals wij hebben gezien, dat men elke vergelijking tot een vorm, als hier bedoeld is, kan herleiden.

Onjuist is echter, dat die constanten, die door verwisseling van eenheden niet veranderen, ook universeel zouden moeten zijn.

Er schijnt bij Meslin een — trouwens tamelijk verbreide — verwisseling ingeslopen te zijn: de verandering van een in een vergelijking optredend getal *door verandering van eenheden* („formeele" verandering) met zijn verandering *door overgang tot andere condities* (tot andere exemplaren der grootheden, die door dit getal gemeten worden) („materieele" verandering).

Hiermede in overeenstemming is ook de bewering, dat bij gelijk aantal variabelen en parameters deze altijd volledig in gene uitgedrukt kunnen worden, te verwerpen.

§ 6. Wij zullen het besprokene ophelderen met zoo eenvoudig mogelijk — weliswaar gefingeerde — voorbeelden. Men kan trouwens hun aanspraak op physische beteekenis steeds daardoor rechtvaardi-

gen, dat men ze als vergelijkingen voor de geometrische gedaante van een of ander physisch systeem interpreteert.

1. $$y = ax^2 + x + b \qquad (n = 2, \quad m = 2).$$

a. Invoering van speciale waarden der veranderlijken:

$$y_0 \frac{y}{y_0} = a x_0^2 \left(\frac{x}{x_0}\right)^2 + x_0 \frac{x}{x_0} + b$$

b. Deeling door $Q_1 = y_0$:

$$\frac{y}{y_0} = a \frac{x_0^2}{y_0} \left(\frac{x}{x_0}\right)^2 + \frac{x_0}{y_0} \frac{x}{x_0} + \frac{b}{y_0}$$

c. Bepaling der getalwaarden van de speciale waarden der veranderlijken, die aan de vergelijking voldoen en van de coëfficienten:

$$x_0 = -\frac{1}{a} \quad , \quad y^0 = b$$

$$\frac{a x_0^2}{y_0} = \frac{1}{ab}$$

$$\frac{x_0}{y_0} = -\frac{1}{ab}$$

$$\frac{b}{y^0} = 1.$$

d. Bepaling van het systeem van correspondeerende waarden:

$\frac{a' x_0'^2}{y_0'} = \frac{1}{ab}$	$y_0 = b'$
$\frac{x_0'}{y_0'} = -\frac{1}{ab}$	$x_0' = -\frac{b'}{ab}$
$\frac{b'}{y_0'} = 1$	$\frac{a' x_0'^2}{y_0'} = \frac{a'b'}{a^2 b^2} = \frac{1}{ab}$,

waaruit zou volgen, dat $a'b' = ab$, wat slechts dan mogelijk zou zijn, als men in werkelijkheid slechts een onafhankelijke parameter heeft.

Uit de stelling van § 3 volgt echter, dat als bij *een* systeem van oplossingen geen ermede overeenstemmend te vinden is, ook voor geen enkel ander systeem van oplossingen er een bestaat.

De gegeven vergelijking is dus niet tot een universeele gedaante terug te brengen.

2. $$y = a^2 x^2 + abx + b^2 \qquad (n = 2\ , \quad m = 2)$$

a. $$y_0 \frac{y}{y_0} = a^2 x_0^2 \left(\frac{x}{x_0}\right)^2 + abx_0 \frac{x}{x_0} + b^2$$

b. $$\frac{y}{y_0} = \frac{a^2 x_0^2}{y_0}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 + \frac{abx_0}{y_0}\frac{x}{x_0} + \frac{b^2}{y_0}.$$

c. $$y_0 = -b \quad ; \quad x_0 = \frac{1}{a}$$

$$\frac{a^2x_0^2}{y_0} = 1 \quad ; \quad ab\frac{x_0}{y_0} = 1 \quad ; \quad \frac{b}{y} = -1$$

d. $$y_0' = -b' \quad ; \quad x_0' = \frac{1}{a'}.$$

3. $$y = ax^2 + x \qquad (n = 2\,, \quad m = 1)$$

a. $$y_0\frac{y}{y_0} = ax_0^2\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 + x_0\frac{x}{x_0}$$

b. $$\frac{y}{y_0} = \frac{ax_0^2}{y_0}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 + \frac{x_0}{y_0}\frac{x}{x_0}$$

c. $$x_0 = \frac{1}{a} \quad ; \quad y_0 = \frac{2}{a}$$

$$\frac{ax_0^2}{y_0} = \frac{1}{2} \quad ; \quad \frac{x_0}{y_0} = \frac{1}{2}$$

d. $$x_0' = \frac{1}{a'} \quad ; \quad y_0' = \frac{2}{a'}.$$

Leiden, Augustus 1914.

Natuurkunde. — De Heer Lorentz biedt eene mededeeling aan van den Heer L. S. Ornstein: *„Over de theorie van den snaargalvanometer van* Einthoven."

(Mede aangeboden door den Heer Kamerlingh Onnes).

§ 1. Door den Heer A. C. Crehore zijn in het Phil. Mag. van Aug. 1914 [1]) enkele beschouwingen ontwikkeld over de beweging van den snaargalvanometer, die mij tot enkele opmerkingen aanleiding geven.

Indien men uitgaat van een snaar, die zich in een magnetisch veld van de sterkte H bevindt en die doorloopen wordt door een stroom van de sterkte J, zoo is de differentiaalvergelijking voor de elongatie bij de snaarbeweging

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \varkappa\frac{\partial y}{\partial t} = a^2\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{HJ}{\varrho} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

[1]) Theory of the String Galvanometer of Einthoven. Phil. Mag. Vol. 28, 1914, p. 207.

waarin $\varkappa$ de dempingscoëfficient, $a^2 = \frac{T_1}{\varrho}$, T_1 de spanning en ϱ de dichtheid is. De richting der gespannen snaar is tot x-as gekozen. Voor $x = 0$ en $x = l$ is de snaar vast dus $y = 0$. Bij het opstellen der vergelijking is ondersteld dat de ponderomotorische kracht voortdurend evenwijdig aan de elongatie y is, dit is slechts bij benadering het geval, daar de kracht voortdurend loodrecht op de elementen der snaar gericht is (loodrecht op J en H); doch indien y klein ondersteld mag worden, geldt de vergelijking (1). De benadering heeft tengevolge, dat inplaats van den cirkelvorm zooals behoort, een parabool voor den evenwichtstand bij constante H en J gevonden wordt; de parabool benadert echter tot den beschouwden graad van benadering voldoende den cirkel.

Dr. Crehore merkt nu op dat men de vergelijking (1) naar de methode der normaalcoördinaten behandelen kan door

$$y = \Sigma\, q_s \sin \frac{s\pi x}{l} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

te stellen. Hij leidt dan naast de vergelijking (1) nog een stel vergelijkingen, de „circuit equations" af, die een tweede verband tusschen q_s en J geven (uit (1) volgt op de bekende wijze voor elke coördinaat q_s een vergelijking). De verkregen oplossingen zullen, als de circuit equation juist is, onafhankelijk zijn en hun som is weder een oplossing van het probleem. Uit de afleiding der ketenvergelijking is intusschen niet goed te overzien of dat het geval is, daar zij op niet volkomen scherpe energetische beschouwing berust. Wanneer men onderstelt dat de snaar gekoppeld is in een keten met den weerstand R en de zelfinductie L, kan men door toepassing der tweede Maxwell'sche hoofdvergelijking gemakkelijk de ketenvergelijking aangeven. Immers tengevolge van de beweging der snaar in het magneetveld wordt het aantal omvatte krachtlijnen gewijzigd met een bedrag dat met

$$\int_0^l \frac{\partial y}{\partial t}\, dx$$

evenredig is. In de door Dr. Crehore gebezigde eenheden wordt nu de inductievergelijking

$$E = RJ + L\frac{dJ}{dt} + H\int_0^l \frac{\partial y}{\partial t}\, dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waarbij E een uitwendige in de keten werkende electromotorische kracht is.

§ 2. Het door de vergelijkingen (1), (3) en de conditie $y=0$ voor $x=0$ en $x=l$ gegeven trillingsprobleem is nu gemakkelijk op te lossen. Vooreerst zij $E=0$ en dus de vraag naar vrije (gedempte) trillingen gesteld. Stel dat

$$y=\varphi\, e^{i\omega t} \qquad J=I\, e^{i\omega t}$$

waarbij φ een functie van x en I een constante is. Dan gaan de vergelijkingen over in

$$-\omega^2\varphi+i\omega\varkappa\varphi-a^2\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}=\frac{HI}{\varrho}$$

$$0=RI+Li\omega I+iH\omega\int_0^l\varphi\,dx\,.$$

Hieruit volgt

$$(\omega^2-i\omega\varkappa)\,\varphi+a^2\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}=\frac{H^2 i\omega}{\varrho(R+Li\omega)}\int_0^l\varphi\,dx\,.$$

Stel $\omega^2-i\omega\varkappa$ in het eerste lid n^2 en $\dfrac{H^2 i\omega}{\varrho(R+Li\omega)}=p$ dan heeft men

$$n^2\varphi+a^2\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}=p\int_0^l\varphi\,dx\,.$$

Aan deze vergelijking kan men nu voldoen door

$$\varphi=A\cos\frac{n}{a}x+B\sin\frac{n}{a}x+C$$

mits

$$n^2 C=p\left(\frac{a}{n}A\sin\frac{nl}{a}+\frac{a}{n}B\left(1-\cos\frac{nl}{a}\right)+C\,l\right). \quad . \quad . \quad (4)$$

terwijl wegens de grensvoorwaarden

$$A+C=0$$

$$A\cos\frac{nl}{a}+B\sin\frac{nl}{a}+C=0$$

moet zijn.

Daaruit volgt voor de frequentie de transcendente vergelijking

$$n^2=p\left(-\frac{a}{n}\sin\frac{nl}{a}-\frac{a}{n}\frac{\left(1-\cos\dfrac{nl}{a}\right)^2}{\sin\dfrac{nl}{a}}+l\right)$$

of

$$n^2 \sin\frac{nl}{a} = p\left(l \sin\frac{nl}{a} - 2\frac{a}{n}\left(1 - \cos\frac{nl}{a}\right)\right).$$

Hieruit volgt nu aanstonds dat

$$\sin\frac{nl}{2a} = 0. \qquad (5)$$

of

$$n^2 \cos\frac{nl}{2a} = p\left(l \cos\frac{nl}{2a} - \frac{2a}{n}\sin\frac{nl}{2a}\right) \qquad (6)$$

moet zijn.

Aan (5) is te voldoen door

$$\frac{nl}{2a} = k\pi \qquad (7)$$

of dus

$$\omega^2 - i\omega\varkappa = \left(\frac{2k\pi a}{l}\right)^2.$$

Dit zijn, gelijk men dadelijk ziet, niet anders dan de gedempte trillingen van even rangnummer die de snaar bij afwezigheid van den stroom kan uitvoeren. Het is uitteraard onmiddellijk in te zien dat de aanwezigheid van stroom en veld op deze even trillingen geen invloed heeft.

Wanneer wij den weerstand oneindig groot nemen, wordt p in de vergelijking (6) gelijk aan 0. Voor dit geval is dus aan de vergelijkingen te voldoen door $n = 0$ hetgeen $\omega = 0$ mede brengt, d.w.z. de snaar is in rust, en verder door

$$\cos\frac{nl}{2a} = 0$$

waaruit volgt

$$\frac{nl}{2a} = (2k+1)\frac{\pi}{2} \qquad (8)$$

of

$$\omega^2 - i\omega\varkappa = \left(\frac{(2k+1)\pi a}{l}\right)^2$$

dit zijn gelijk te verwachten was niet anders dan de frequenties van de eigen trillingen van oneven rangnummer, die door stroom en veld gewijzigd worden. Voor groote waarden van R kan men een benaderde waarde van n in den vorm $n_\infty + \frac{q}{R}$ gemakkelijk aangeven.

Men vindt dan uit (6)

$$\bar{n}_s = n_s + \frac{H^2\omega_s}{\varrho R}\,\frac{4a^2}{n_s^3\, l}\, i$$

waarin s een oneven getal voorstelt, en waar $L=0$ is gesteld terwijl ω en n_s de waarden dezer grootheden voor $R=\infty$ voorstellen. Neemt men $\varkappa=0$, wat beteekent dat de luchtdemping tegenover de electrische demping verwaarloosd kan worden, dan vindt men:

$$\omega_s = \frac{\pi s a}{l} + \frac{4 H^2 i l}{R \varrho s^2 \pi^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

zoodat een dempingsfactor van den vorm $e^{-\frac{4H^2l}{R\rho s^2\pi^2}t}$ in de oplossing verschijnt. Al naarmate s grooter is, is de invloed van de demping geringer; dit is ook dadelijk duidelijk, daar bij de groote s de snaar in een groot aantal stukken met tegengestelde beweging trilt, wier werking elkaar opheft.

Ook voor het geval dat R klein is kan men terstond iets van de wortels van (6) zeggen, dan zullen n.l. de wortels van (6) gegeven zijn door de bekende transcendente vergelijking

$$l \cos \frac{nl}{2a} - \frac{2a}{n} \sin \frac{nl}{2a} = 0$$

of

$$\frac{2a}{nl} \, tg \, \frac{nl}{2a} = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)\,[1]$$

De grootheid $\frac{nl}{2a}$ nadert dan snel tot de oneven veelvouden van $\frac{\pi}{2}$.

Ook voor kleine R zijn nu de waarden van n gemakkelijk in den benaderden vorm $n_0 + aR$ aan te geven. Stellen wij weder $L=0$ en $\varkappa=0$, dan vinden wij, als n een willekeurigen wortel van (10) voorstelt, voor den overeenkomstigen wortel n_s van (6)

$$\overline{n}_s = n_s + \frac{2a \, R\varrho}{l^2 H^2} i.$$

Voor kleinen weerstand ondervinden dus alle eigentrillingen een gelijke demping.

Voor φ vindt men nu

$$\varphi = \frac{\sin \frac{nl}{2} - \sin \frac{n(l-x)}{a} - \sin \frac{nx}{a}}{\sin \frac{nl}{a}}.$$

Voor y

$$y = e^{i\omega t} \frac{\sin \frac{nl}{a} - \sin \frac{n(l-x)}{a} - \sin \frac{nx}{a}}{\sin \frac{nl}{a}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

[1]) Vergelijk bijv. RIEMANN-WEBER, Partielle-Differential Gleichungen, II, p. 129.

Waarvan het reëele en het imaginaire gedeelte aan de vergelijkingen en de randvoorwaarden voldoen, terwijl natuurlijk ook een som der gevonden oplossingen voor verschillende waarden van ω voldoet. Hierdoor zijn wij in staat om bij gegeven y en $\frac{dy}{dt}$ voor $t=0$ een oplossing te construeeren. Een bezwaar dat zich daarbij voordoet, dat intusschen door een geschikte lineaire substitutie uit den weg is te nemen, is dat de gevonden eigen functies niet orthogonaal zijn. Is y berekend, dan is uit (3) J te bepalen.

§ 3. Om de oplossing van het gestelde vraagstuk goed te overzien is het geschikt, ook nog de onderstelling door CREHORE gebruikt, n.l. dat y door (2) wordt uitgedrukt, nader te overwegen. Wij krijgen dan voor φ_s het volgende stel vergelijkingen (k en L maar weder nul stellend)

$$\ddot{\varphi}_s + n_s^2 \varphi_s = \frac{4HJ}{s\pi\varrho} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

en

$$RJ + \frac{2lH}{\pi} \Sigma \frac{\dot{\varphi}_s}{s} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

waarin

$$n_s = \frac{s\pi a}{l}.$$

waarbij s weder oneven is, voor even s is het tweede lid van (12) nul; de even trillingen zijn dus ongewijzigd.

Stellen wij nu

$$\varphi_s = a_s e^{i\omega t} \quad , \quad J = I e^{i\omega t},$$

dan vinden we

$$a_s = \frac{4HI}{s\pi\varrho} \frac{1}{n_s^2 - \omega^2},$$

en

$$RI + \frac{2l H^2 i\omega}{\pi} \Sigma \frac{a_s}{s} = 0,$$

waaruit voor de frequentie-vergelijking volgt

$$R + \frac{8l H^2 i\omega}{\varrho\pi_2} \Sigma \frac{1}{s^2 (n_s^2 - \omega^2)} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

Deze frequentie-vergelijking bezit nu dezelfde wortels als (6) wanneer daarin $\varkappa = L = 0$ gesteld wordt waardoor zij overgaat in

$$\omega \cos \frac{\omega l}{2a} = \frac{iH^2 l}{R\varrho} \left(\cos \frac{\omega l}{2a} - \frac{2a}{l\omega} \sin \frac{\omega l}{2a} \right).$$

Dit kan men gemakkelijk als volgt aantoonen. Laat $\frac{8l\,H^2}{R\varrho}\,i = k$ gesteld worden, dan kan men voor (6a) schrijven

$$1 - k\,.\,\frac{8}{\pi^2}\,\Sigma\,\frac{1}{s^2} + k\,.\,\frac{8}{\pi^2}\,\Sigma\,\frac{n_s^2\omega}{s^2\,(n_s^2 - \omega^2)} = 0$$

De som der omgekeerde quadraten der oneven getallen is $\frac{\pi^2}{8}$, verder is $n_s^2 = \frac{\pi^2 a^2}{e^2}$, zoodat we vinden voor het eerste lid

$$1 - \frac{k}{\omega} + 8k\,\frac{a^2}{l^2\omega}\,\Sigma\,\frac{1}{n_s^2 - \omega^2} = 0.$$

Nu is echter

$$tg\,z = -\sum_1^{\infty} \frac{2z}{z^2 - \left(\frac{s\pi}{2}\right)^2}$$

waarin s weder oneven is, zoodat we krijgen

$$1 - \frac{k}{\omega} + \frac{2a}{\omega^2 l}\,k\,tg\,\frac{\omega l}{2a} = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (14)$$

de vergelijking (6) kan gebracht worden in den vorm

$$\omega\,cos\,\frac{\omega l}{2a}\left(1 - \frac{k}{\omega} + \frac{2a}{l\omega^2}\,k\,tg\,\frac{\omega l}{2a}\right) = 0 \quad . \; . \; . \; . \quad (15)$$

De vergelijkingen (14) en (15) bezitten dezelfde wortels, daar (15) aan de factoren ω en $cos\,\frac{\omega l}{2a}$ geen wortels ontleenen kan.

Wanneer wij de wortels van (14) gevonden hebben, kunnen wij y bepalen, het blijkt nu dat bij elken wortel een FOURIER'sche reeks behoort. Terwijl oorspronkelijk ($R = \infty$) $sin\,\frac{s\pi x}{e}$ met één bepaalde frequentie te combineeren is, krijgt men thans voor y

$$y = \Sigma_s\,\Sigma_\varkappa\,\frac{A_\varkappa}{s\,(n_s^2 - \omega_\varkappa^2)}\,.\,e^{i\omega_\varkappa t}\,sin\,\frac{s\pi x}{l}$$

$$\Sigma_s\,\frac{1}{s}\,sin\,\frac{s\pi x}{l}\,\Sigma_R\,\frac{A_\varkappa}{n_s^2 - \omega_\varkappa^2}\,e^{i\omega_\varkappa t} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (16)$$

De FOURIER'sche reeks waarmede $A\,e^{i\omega_\varkappa t}$ vermenigvuldigd is moet gelijk zijn aan de in § 2 gevonden uitdrukking der functie van x waarmede $e^{i\omega_\varkappa t}$ vermenigvuldigd is. Dit is door directe ontwikkeling aan te toonen. Intusschen blijkt wel dat thans door een gegeven eigen frequentie alle oorspronkelijke normaalcoördinaten in beweging komen.

Voor R uiterst groot of zeer klein kan men de constanten A_k of beter de constanten in de reëele uitdrukkingen die men uit (16) verkrijgen kan, nog zeer gemakkelijk bepalen.

We kunnen ook van (9) en (11) uitgaan. Schrijven we voor (11)

$$y = e^{i\omega t}\left(1 - \frac{\cos\left[\frac{nl}{2a} - \frac{xn}{a}\right]}{\cos\frac{nl}{2a}}\right)$$

en voeren de waarde volgens (9) in dan komt er

$$y = e^{n_s it - \frac{4H^2 l}{R\varrho s^2\pi^2}t}\left(1 - \cos\frac{n_s x}{a} - i\frac{R}{\delta_s}\sin\frac{n_s x}{a}\right)$$

waarin $\delta_s = \frac{2H^2 l^2}{R\varrho s^2\pi^2}$, dientengevolge vindt men na splitsing van reëele en imaginaire deelen,

$$y = \Sigma_s\, e^{-\frac{4H^2 l}{R\varrho s^2\pi^2}t}\left\{\left(\frac{\delta_s}{R}\left(1 - \cos\frac{n_s x}{a}\right)\cos n_s t + \sin\frac{n_s x}{a}\sin n_s t\right)A_s\right.$$
$$\left. + \left(\frac{\delta_s}{R}\left(1 - \cos\frac{n_s x}{a}\right)\sin n_s t - \sin\frac{n_s x}{a}\cos n_s t\right)B_s\right\}$$

Op den tijd $t = 0$

$$y_0 = \Sigma_s\left\{\frac{\delta_s}{R}\left(1 - \cos\frac{n_s x}{a}\right)A_s - \sin\frac{n_s x}{a}B_s\right\}$$

en

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_0 = \Sigma_s n_s\left\{\sin\frac{n_s x}{a}A_s + \frac{\delta_s}{R}\left(1 - \cos\frac{n_s x}{a}\right)B_s + \frac{4H^2 l}{R\varrho s^2 n_s}B_s\right\}.$$

Stelt men nu $\int_0^l y_0 \sin\frac{s\pi x}{l}\,dx = a_s$ en $\int_0^l \frac{y\, s\pi x}{l}\,dx = b_s$ dan wordt

$$b_s = \Sigma_s \frac{2\delta_s}{R}A_s - \frac{l}{2}B_s$$

$$a_s = n_s\frac{l}{2}A_s + \frac{2n_s}{R}\Sigma\,\delta_s B_s + \frac{4H^2 l}{R\varrho s^2 n_s}B_s.$$

Voor $R = \infty$ is $b_s = -\frac{l}{2}B_s$ $a_3 = \frac{n_s l}{2}A_s$ dus $B_s = -\frac{l}{2}b_s$ en $A_s = \frac{2}{n_s l}a_s$ en stellen we nu

$$A_s = \frac{2}{l n_s}a_s + \frac{\alpha_s}{R}$$

$$B_s = -\frac{2}{l}\,b_s + \frac{\beta_s}{R}$$

dan vinden we

$$0 = \frac{4}{Rl}\,\Sigma\,\frac{\delta_s a_s}{n_s} - \frac{l}{2}\frac{\beta_s}{R}$$

$$0 = \frac{a_s}{R} - \frac{4}{lR}\,\Sigma\, n_s\,\delta_s\,b_s - \frac{8H^2 b_s}{R\varrho s^2 n_s}.$$

Daar de reeksen (mits aan de gewone bij de FOURIER-reeksen optredende voorwaarden voldaan is) convergeeren, zijn hieruit a_s en β_s te berekenen.

§ 4. Men kan ook in het geval dat E een gegeven functie van den tijd is onze vergelijking gemakkelijk oplossen.

a. Indien vooreerst E constant is heeft men

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \varkappa\frac{\partial y}{\partial t} = a^2\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{HJ}{\varrho}$$

$$E = RJ + H\int_0^l y\,dx.$$

Men kan nu J en y splitsen in een stuk dat wèl en in een stuk dat niet van t afhangt, die wij door de indexen 1 en 2 aangaven. Voor het 1e stuk geldt

$$0 = a^2\frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} + \frac{HJ_1}{\varrho}$$

$$E = RJ_1$$

dus

$$a^2\frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} = -\frac{EH}{R\varrho},$$

waaruit y_1 gemakkelijk te bepalen is als men nog overweegt dat y_1 nul is voor $x=0$ en $x=l$. Het tweede stuk is dan niet anders dan het zooeven behandelde vraagstuk. De oplossing kan dienen om de beweging aan gegeven aanvangsvoorwaarden aan te passen. Is J reeds van den aanvang af gegeven, dan legt dit aan y voor $t=0$ een voorwaarde op.

b. Verder kunnen wij beschouwen het geval $E = \mathrm{E}\cos pt$.

We stellen dan, R weder 0 nemend

$$y = \varphi\cos(pt+\beta)$$
$$J = I\cos(pt+\beta)$$

waarbij φ een functie van x is. De eerste vergelijking levert dan

$$-p^2\varphi - a^2\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = HI.$$

Deze vergelijking lossen wij op door

$$\varphi = A\cos\frac{p}{a}\,x + B\sin\frac{p}{a}\,x + C$$

of blijkens het vorige

$$= -\frac{HI}{p^2}\left(-\cos\frac{p}{a}x - \frac{\left(1-\cos\frac{pl}{a}\right)}{\sin\frac{pl}{a}}\sin\frac{p}{a}\,x + 1\right) \quad . \quad (17)$$

Voeren we het gevondene nu in de tweede vergelijking in dan verkrijgt men

$$E\cos pt = RI\cos(pt+\beta) + \frac{H^2I}{\varrho p}\sin(pt+\beta)$$

$$\left(-\frac{a}{p}\sin\frac{pl}{a}\quad\frac{a}{p}\frac{\left(1-\cos\frac{pl}{a}\right)^2}{\sin\frac{pl}{a}} + l\right). (18)$$

Stel nu

$$\frac{H^2I}{\varrho pR}\left(-\frac{a}{p}\sin\frac{pl}{a} - \frac{\left(1-\cos\frac{pl}{a}\right)^2}{\sin\frac{pl}{r}} + l\right) = tg\,\alpha$$

dan vindt men

$$E\cos pt = I\sqrt{R^2 + \frac{H^4}{\varrho^2p^2}\left(-\frac{a}{p}\sin\frac{p}{a}l - \frac{a}{p}\frac{\left(1-\cos\frac{p}{a}l\right)^2}{\sin\frac{p}{a}l} + l\right)^2}\cos(pt+\beta-\alpha)$$

Hieruit volgt voor de phase verschuiving $\beta = \alpha$ terwijl de amplitude van I wordt

$$I = \frac{E}{r}$$

waarbij r voor den wortelvorm in het tweede lid is in de plaats gesteld. Nadat zoo I gevonden is kan vervolgens y uit (17) worden bepaald.

Wanneer men R niet 0 stelt kan men door alles eerst van e^{ipt}

afhankelijk te stellen en ten slotte tot het reëele deel over te gaan, verder dezelfde methode volgend, tot een resultaat komen.

Ook door y door (2) uit te drukken is een oplossing gemakkelijk aan te geven. Men heeft dan

$$\varphi_s = \frac{4HJ}{s\,\pi(n_s^2 - p^2)}\,.$$

Substitueert men dit in de tweede vergelijking van § 3 (waarin 0 door $E\,cos\,pt$ is te vervangen) dan vindt men

$$E\,cos\,pt = RI\,cos\,(pt+\beta) - \frac{\pi^2}{p8H^2I}\,l\,sin\,(pt+\beta)\,\Sigma\,\frac{1}{s^2}\,\frac{1}{(n_s^2 - p^2)}$$

waaruit I is op te lossen. De som in het tweede lid kan op de wijze van § 3 in een vorm, die met (18) identiek is, gebracht worden. Onze uitkomst stemt niet met die van CREHORE (c. p. 214) overeen, de phaseverandering is hier voor alle eigentrillingen gelijk, hetgeen bij CREHORE niet het geval is.

Opmerking verdient nog dat ons probleem opgevat kan worden als een stelsel van oneindig veel veranderlijken, waarbij een dissipatiefunctie de veranderlijken koppelt. Elimineert men nl. uit (12) en (13) J, dan vindt men

$$\ddot{\varphi}_s + n_s^2\,\varphi = -\frac{8H^2}{s\pi\varrho R}\,\Sigma\,\frac{\dot{\varphi}_s}{s}\,.$$

Als dissipatiefunctie F treedt dus op

$$F = \frac{8H^2}{\pi^2\varrho R}\left(\Sigma\,\frac{\dot{\varphi}_s}{s}\right)^2.$$

Groningen, Sept. 1914.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van de Heeren L. S. ORNSTEIN en F. ZERNIKE: *„De toevallige dichtheidsafwijkingen en de opalescentie bij het kritisch punt van een enkelvoudige stof."*

(Mede aangeboden door den Heer HAGA).

1. De toevallige afwijkingen, zoowel voor enkelvoudige stoffen als voor mengsels, zijn door SMOLUCHOWSKI [1]) en EINSTEIN [2]) met behulp van het principe van BOLTZMANN, door ORNSTEIN [3]) met behulp van de statistische mechanica behandeld. Het wekt den schijn alsof de

[1]) M. SMOLUCHOWSKI, Theorie Cinétique de l'opalescence. Bull. Crac 1907 p. 1057. Ann. der Phys. Bd. 25, 1908, p. 205. Phil. Mag. 1912. On opalescence of gases in the critical state.

[2]) A. EINSTEIN. Ann. der Phys. Bd. 33, 1910, p. 1276.

[3]) ORNSTEIN, Deze Verslagen, 1912, p. 1380.

gebruikte beschouwingen en de verkregen uitkomsten zonder meer tot in het kritisch punt geldig zijn. SMOLUCHOWSKI heeft de gevonden formules voor de waarschijnlijkheid eener afwijking op het kritisch punt zelf toegepast en voor de gemiddelde afwijking van de dichtheid gevonden

$$\bar{\delta} = \frac{1.13}{\sqrt[4]{v}}.$$

Deze formule heeft hij gebruikt om de toevallige afwijkingen in een kubus, waarvan de ribbe gelijk is aan de golflengte van het bij de opalescentieproeven gebruikte licht, uit te drukken in de gemiddelde dichtheid.

Tegen deze formule, tot welke trouwens ook de beschouwingen van EINSTEIN en de statistische mechanica voeren als men ze op analoge wijze voor het kritisch punt uitwerkt, bestaat een bezwaar. In de genoemde beschouwingen wordt uitgegaan van de onafhankelijkheid der volume-elementen. Laat nu voor het volume-element v_1 het gemiddelde quadraat van de afwijking gegeven zijn d.w.z. $\overline{(\overline{n}-n)^2}$. Beschouw nu p aan elkaar grenzende gelijke volume-elementen v_1, v_2 etc. waarin n_1, n_2 etc. deeltjes liggen, terwijl $\overline{n}_1$, $\overline{n}_2$ etc. de gemiddelde waarden dezer aantallen geven.

In het volume $V = v_1 + v_2 + \ldots$ liggen dus telkens $N = n_1 + n_2 + \ldots$ deeltjes.

Voor de gemiddelde waarde N heeft men

$$\overline{N} = \overline{n}_1 + \overline{n}_2 + \ldots$$

Hieruit volgt voor

$$\overline{(N-\overline{N})^2} = \overline{\{(n_1-\overline{n}_1)+(n_2-\overline{n}_2)+\ldots\}^2} = p\,\overline{(n-\overline{n})^2}$$

daar toch, onderstellende dat de volume-elementen van elkaar onafhankelijk zijn, de gemiddelde waarden der dubbele producten nul zijn. Voor de dichtheidsafwijking vindt men dus dat het product van volume en gemiddeld quadraat der afwijking een constante moet zijn.

De genoemde waarschijnlijkheidsformule voor de dichtheidsafwijkingen is dan ook in zooverre onjuist, dat de erin optredende termen van hooger orde in strijd zijn met de onafhankelijkheid der volume-elementen, waarvan men bij de afleiding der frequentiewet is uitgegaan. Inderdaad geldt die afleiding slechts voor volume-elementen die zóó groot zijn, dat deze termen geen invloed meer hebben. Men ziet gemakkelijk in dat deze grens, waarboven de formule geldig is, onbepaald toeneemt als men het kritisch punt nadert. Dat verklaart ook mathematisch de verkeerde afhankelijkheid van v die in het kritisch punt zelf voor de gemiddelde afwijking gevonden wordt.

Men zou nu kunnen trachten de formule tot op een volgende benadering af te leiden. Echter is ook de onderstelling van de onafhankelijkheid der volume-elementen niet juist indien deze klein zijn, en het zou dan niet na te gaan zijn in hoeverre daardoor de formule nog van de werkelijkheid zou blijven verschillen. [1])

2. Om nu de genoemde bezwaren te ontgaan is het noodzakelijk rekening te houden met den invloed van afwijkingen in één element op den toestand in een ander. We zullen nu de elementen waarin het stelsel verdeeld wordt, oneindig klein nemen; een molekuul wordt gezegd in het element te liggen als zijn middelpunt zich er binnen bevindt. We beschouwen een element dv_0 in den oorsprong van coördinaten. Om dit element denken wij ons de werkingsspheer, d.w.z. het gebied waarbinnen een molekuul gelegen moet zijn wil het invloed hebben op den toestand in dv_0. Wij geven nu voor de elementen van de werkingsspheer de aantallen molekulen door de afwijkingen ν_1, ν_2 etc. van het gemiddelde aantal molekulen per volume-eenheid aan te geven.

Wij nemen aan dat bij gegeven ν_1 etc. de gemiddelde waarde van de dichtheid $\overline{\nu}_0$ een lineaire functie van de dichtheidsafwijkingen ν_1 etc. is, d. w. z. we schrijven [2])

$$\overline{\nu}_0 = C + f_1\nu_1 dv_1 + f_2\nu_2 dv_2 + \cdot \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Nemen we de gemiddelde waarde van ν_0 over alle mogelijke waarden van ν_1 etc. dan blijkt onmiddellijk dat $C = 0$ en dus

$$\overline{\nu}_0 = f_1\nu_1 dv_1 + f_2\nu_2 dv_2 + \cdot \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

De coëfficienten f geven de koppeling der elementen, ze hangen alleen af van de relatieve coördinaten d. i. hier dus van $x\, y\, z$. Dat de invloed van een element bij gegeven dichtheid met zijn grootte evenredig moet zijn, ziet men onmiddellijk in als men den invloed nagaat, die het vereenigen van twee elementen tot één in (2) heeft.

We zullen nu de som (2) als een integraal schrijven; voor de dichtheid in het element $dx\, dy\, dz$ schrijven we ν_{xyz}; verder kunnen

[1]) Een afleiding van de ongelijkmatigheden waarbij de onjuiste termen van hooger orde in 't geheel niet optreden, wordt door ZERNIKE gegeven in zijn weldra verschijnende dissertatie. Daar ook deze afleiding van de genoemde onafhankelijkheid gebruik maakt, geldt tegen haar evenzeer het laatstgenoemde bezwaar.

De opmerking van EINSTEIN (l c. pg. 1285) dat er geen principieel bezwaar tegen zou zijn, zijn afleiding tot op verdere benadering voort te zetten, is dus onjuist. Integendeel zal een beschouwen van hooger termen, zoolang men de onafhankelijkheid gebruikt, tot niets kunnen leiden.

[2]) Men zou algemeener inplaats van (1) een reeks in ν_1 etc. kunnen schrijven. Voor het doel wat wij wenschen te bereiken is (1) voldoende.

we zoo over f beschikken dat $f(0,0,0)=0$, dan wordt (2)

$$\overline{\mathbf{r}}_0 = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{r}_{xyz} f(x,y,z)\, dx dy dz \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

De integratie kan hier van $-\infty$ tot $+\infty$ uitgestrekt worden daar f buiten de werkingsspheer nul is[1]).

Is nu omgekeerd $\mathbf{r}_0$ gegeven, dan is daardoor voor de omliggende elementen $\overline{\mathbf{r}}$ anders dan wanneer $\mathbf{r}_0=0$. Zij dus in het element aan xyz

$$\overline{\mathbf{r}}_{xyz} = g(x, y, z, \mathbf{r}_0 d\mathbf{r}_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

en stellen wij ons de vraag de functie g te bepalen als de functie f gegeven is.

Neem nu het gemiddelde van formule (3), terwijl aan $\mathbf{r}$ in een bepaald element $dx_1\, dy_1\, dz_1$ een vaste waarde $\mathbf{r}_1$ is toegekend.

In x, y, z wordt dan volgens (4)

$$\mathbf{r}_{xyz} = g(x-x_1,\, y-y_1,\, z-z_1,\, \mathbf{r}_1\, dx_1 dy_1 dz_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Het eerste lid wordt dus

$$g(x_1, y_1, z_1,\ \mathbf{r}_1 dx_1 dy_1 dz_1)$$

aangezien f en g niet van de richting van de verbindingslijn der elementen afhangen. In de integraal kan (5) niet op het element $dx_1\, dy_1\, dz_1$ toegepast worden; dit element levert echter

$$\mathbf{r}_1 f(x_1, y_1, z_1)\, dx_1 dy_1 dz_1$$

Neemt men verder weer $g\,(0,0,0)$, die willekeurig genomen kan worden gelijk nul, dan verkrijgt men

$$g(x_1,y_1,z_1,\mathbf{r}_1 dx_1 dy_1 dz_1) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} g(x-x_1, y-y_1, z-z_1, \mathbf{r}_1 dx_1 dy_1 dz_1) f(xyz)\, dx dy dz +$$
$$+\ \mathbf{r}_1 f(x_1,y_1,z_1)\, dx_1 dy_1 dz_1.$$

Dit geldt voor alle waarden van $\mathbf{r}_1\, dx_1\, dy_1\, dz_1$, dientengevolge moet g deze grootheid als factor bevatten en verkrijgt men dus

[1]) De grootheid $\mathbf{v}$ kan slechts de waarden $1-adv$ en $-adv$ bezitten, $\mathbf{v}$ is dus een discontinue functie van de coördinaten. Men zou dus geneigd zijn inplaats van de integraal (3) een som te blijven schrijven en met behulp van deze som het in den tekst behandelde probleem uit te werken. Doet men dit dan komt men tot somformules die met de door ons gebruikte integralen volkomen analoog zijn. Wij geven er echter de voorkeur aan de integraal in te voeren, daar uit formule (6) de discontinue functie $\mathbf{v}$ geheel wegvalt en daarin slechts de functie g optreedt die continu is als de functie f continu is De op deze wijze verkregen integraalformules zijn voor de mathematische behandeling gemakkelijker, terwijl bovendien de integraalvergelijking (6) is op te lossen, iets wat niet zoo gemakkelijk uit de analoge somformule te vinden is.

$$g(x_1,y_1,z_1) - \iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} g(x-x_1, y-y_1, z-z_1) f(xyz)\, dx dy dz = f(x_1, y_1, z_1)$$

Stel nu $x - x_1 = \xi$, $y - y_1 = \eta$, $z - z_1 = \zeta$ en laat den index weg, zoo ontstaat voor g de integraalvergelijking

$$g(x,y,z) - \iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} f(x+\xi, y+\eta, z+\zeta)\, g(\xi\eta\zeta)\, d\xi d\eta d\zeta = f(xyz). \quad . \quad (6)$$

Voor g hebben wij

$$\overline{\boldsymbol{v}_{xyz}} = g(xyz)\, \boldsymbol{v}_0\, dv_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Hieruit volgt onmiddellijk

$$\overline{\boldsymbol{v}_{xyz}\, \boldsymbol{v}_0} = g(xyz)\, \overline{\boldsymbol{v}_0^{\,2}}\, dv_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

De tweede factor in (8) moet nu nog nader beschouwd worden. Laat in de volume-eenheid a molekulen aanwezig zijn dan is het gemiddelde aantal in dv gelijk aan adv. Nemen we dv heel klein dan kunnen in dv nul of één molekuul liggen. De kans dat er één molekuul ligt is dus adv, dat er geen ligt $1 - adv$. In het eerste geval is $\boldsymbol{v} = \dfrac{1}{dv} - a$, in het tweede geval $-a$, dus is

$$\overline{\boldsymbol{v}^2} = \frac{a}{dv} - a^2$$

of

$$\overline{\boldsymbol{v}^2} dv = a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Voeren we dit in (8) in dan vinden wij voor de twee elementen $x_\sigma y_\sigma z_\sigma$ en $x_\tau y_\tau z_\tau$

$$\overline{\boldsymbol{v}_\sigma \boldsymbol{v}_\tau} = a g(x_\sigma - x_\tau, y_\sigma - y_\tau, z_\sigma - z_\tau) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Deze uitkomst kan nu gebruikt worden om de waarden van $\overline{(N - \overline{N})^2} = \overline{\Delta N^2}$ aan te geven voor een willekeurig volume.

We hebben

$$\Delta N = \int \boldsymbol{v} dv$$

$$\overline{\Delta N^2} = \iint\limits_{V\,V} \overline{\boldsymbol{v}_\sigma^{\,2}}\, dv_\sigma\, dv_\tau + \iint\limits_{V\,V} \overline{\boldsymbol{v}_\sigma \boldsymbol{v}_\tau}\, dx_\sigma\, dy_\sigma\, dz_\sigma\, dx_\tau\, dy_\tau\, dz_\tau$$

waaruit, (9) en (10) toepassend

$$\overline{\Delta N^2} = aV + a \iint\limits_{V\,V} g\,(x_\sigma - x_\tau, y_\sigma - y_\tau, z_\sigma - z_\tau)\, dx_\sigma\, dy_\sigma\, dz_\sigma\, dx_\tau\, dy_\tau\, dz_\tau .$$

Deze geldt algemeen voor elke grootte en vorm van V. Haar voor

een kubus met ribbe l nader uitwerkend komt de afhankelijkheid van V duidelijk te voorschijn. Stel $x_\sigma - x_\tau = \xi$, $y_\sigma - y_\tau = \eta$, $z_\sigma - z_\tau = \zeta$ en integreer alleen voor ξ,η,ζ positief waardoor $^1/_8$ der gezochte integraal gevonden wordt, dan is

$$\overline{\Delta N^2} = \overline{N} + 8a \int_0^l\int_0^l\int_0^l g(\xi\eta\zeta) \int_\xi^l\int_\eta^l\int_\zeta^l dx_\sigma\, dy_\sigma\, dz_\sigma$$

$$= \overline{N} + 8a \int_0^l\int_0^l\int_0^l \left(l^3 - l^2(\xi+\eta+\zeta) + l(\xi\eta+\eta\zeta+\zeta\xi) - \xi\eta\zeta\right) g\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Dus

$$\frac{\overline{\Delta N^2}}{\overline{N}} = 1 + \iiint_{-l}^{+l} g(xyz)\, dxdydz - 3\iiint_{-l}^{+l} \frac{|x|}{l}\, g\, dxdydz$$

$$+ 3\iiint_{-l}^{+l} \frac{x^2}{l^2}\, g\, dx\, dy\, dz - \iiint_{-l}^{+l} \frac{|x^3|}{l^3}\, g\, dx\, dy\, dz.$$

Iedere integraal in deze formule is steeds kleiner dan de vorige. Is l groot t.o.v. de afstand, waarvoor g een merkbare waarde heeft, dan blijft alleen de eerste integraal over. Algemeen is voor een groot volume

$$\frac{\overline{\Delta N^2}}{\overline{N}} = 1 + \iiint_{-\infty}^{+\infty} g\, dx\, dy\, dz \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

3. Wanneer men tracht de functie f met behulp van de statistische mechanica te bepalen, stuit men op moeilijkheden. Intusschen kan bij een statistisch mechanische beschouwing van ons probleem toch wel iets omtrent de grootheden $\overline{r_\sigma r_\tau}$ gevonden worden. De statistische mechanica toch laat toe een wederkeerige inwerking der volume-elementen in te voeren.

Wij zullen ons van een kanonisch ensemble bedienen. Van de molekulen nemen wij aan dat zij volkomen stijf en bolvormig zijn, terwijl zij aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen tot op afstanden groot t.o.v. de afmetingen der molekulen. Elementen klein t.o.v. de werkingsspheer zullen dus nog groote aantallen molekulen kunnen bevatten. Wij laten nu echter de onderstelling vallen dat de werkingsspheer voor alle systemen (of voor de overgroote meerderheid der systemen althans) homogeen gevuld zal zijn. [1]) Wanneer wij nu

[1]) Verg. ORNSTEIN, Toepassing der Statistische mechanica van GIBBS op molekulair-theoretische vraagstukken. Diss. Leiden 1908, p. 43 en p. 110.

de molekulen over het volume v verdeelen, zullen wij bij de berekening van de talrijkheid der verschillende verdeelingen voor de potentieele energie van de aantrekking de wederzijdsche inwerking der elementen in aanmerking moeten nemen, bij de berekening der uitsluiting van bepaalde configuratiën der middelpunten kunnen wij afzien van het feit dat aan de randen der elementen eenige correlatie bestaat; dit wegens de onderstelling dat de afmetingen der elementen groot zijn t.o.v. den molekulairen diameter.

Indien nu in een element dv van het gas $\nu + \tau$ molekulen liggen, waarbij ν het aantal in dit volume voor het meest voorkomende systeem is — waarvoor de verdeeling gelijk men onmiddellijk inziet homogeen is — dan zullen wij de wederkeerige potentieele energie van de molekulen van het element voorstellen door

$$-\tfrac{1}{2}\frac{(\nu+\tau)^2}{dv}\varphi_{00}$$

Natuurlijk zijn niet voor alle configuratiën binnen het element de potentieele energiën gelijk, doch wij zullen van deze complicatie afzien. Verder zullen wij de wederkeerige potentieele energie voor twee elementen σ en ϱ voorstellen door

$$\frac{-(\nu+\tau_\sigma)(\nu+\tau_\varrho)\varphi_{\varrho\sigma}}{dv}$$

wij hebben alle volume-elementen gelijk genomen.

Voor de geheele potentieele energie vindt men op deze wijze

$$-\frac{1}{2dv}\Sigma_\sigma(\nu+\tau_\sigma)\Sigma_\varrho(\nu+\tau_\varrho)\varphi_{\varrho\sigma}.$$

Voor de talrijkheid ζ van een stelsel met de gegeven verdeeling der molekulen over de ruimte vindt men

$$\zeta = C\frac{n!}{(\nu+\tau_1)!(\nu+\tau_2)!\ldots}(\omega_1 dV)^{\nu+\tau_1}\ldots(\omega_1 dV)^{\nu+\tau_2}\ldots e^{\frac{1}{2\Theta dv}\Sigma_\sigma(\nu+\tau_\sigma)\Sigma_\varrho(\nu+\tau_\varrho)\varphi_{\varrho\sigma}}.$$

Hierin is ω de in geciteerde dissertatie op pg. 48 gedefinieerde functie. Ontwikkelt men, onderstellende dat $\tau \ll \nu$ is, dan verkrijgt men

$$\zeta = C\,\omega^n a^{-n} e^{\frac{1}{2\Theta}na\Sigma_\varrho\varphi_{\varrho\sigma} + \frac{1}{2}\Sigma\Sigma\left(-\frac{1}{\nu}+\frac{1}{\nu}\frac{d}{da}a^2\frac{d\log\omega}{da}+\frac{\varphi_{00}}{\Theta dv}\right)\tau_\sigma^2 + } \\ + \frac{\varphi_{\sigma\varrho}}{\Theta dv}\tau_\sigma\tau_\varrho + \ldots \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

waarin a het aantal deeltjes per volume-eenheid d.w.z. $\frac{n}{v}$ is. De ontwikkeling van de faculteiten en van ω geschiedt hierbij geheel

als in de geciteerde dissertatie, ($\mathbf{n}$ is door a te vervangen). De ontwikkeling van den dubbelen vorm in den exponent levert de vormen $\Sigma_\sigma v \, \Sigma_\rho \tau_\rho \varphi_{\rho\sigma}$ en $\Sigma \tau_\sigma \Sigma v \varphi_{\rho\sigma}$; deze vormen zijn identiek daar ze uit dezelfde termen in andere rangschikking bestaan, verder is $\Sigma\varphi_{\rho\sigma}$ voor alle molekulen gelijk en is $\Sigma \tau_\sigma = 0$, zoodat beide sommen nul zijn.

De constante c bevat behalve grootheden die niet van het volume afhangen, den factor $Ne^{\psi/\Theta}$, door (12) over alle mogelijke waarden van τ te sommeeren (met inachtname van $\Sigma\tau_\sigma = 0$) krijgt men N (het totale aantal systemen in het ensèmble). Hierdoor vindt men

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \frac{C'}{\sqrt{\Delta}} \, \omega^n \, V^n \, e^{\frac{n^2}{2\Theta v} \Sigma \varphi_{\rho\sigma}}.$$

De grootheid Δ is de discriminant van den quadratischen vorm in den exponent.

Schrijft men $\Sigma_\rho \varphi_{\rho\sigma} = a$, dan vindt men voor den druk $p = -\frac{\partial\psi}{\partial v}$

$$\frac{p}{\Theta} = \frac{n}{V} + n \frac{d \log \omega}{dV} - \frac{a}{2\Theta} \frac{n^2}{V^2}$$

daar $\Delta^{-1/2}$ uiterst klein is, t. o. v. de andere factoren kan men van zijn invloed in ψ afzien [1]). De toestandsvergelijking heeft dezelfden vorm als bij VAN DER WAALS. Wel echter doet de correlatie zich merken bij de bepaling der toevallige afwijkingen, immers niet alleen verandert de waarde van $\overline{\tau^2}$ doch $\tau_\sigma\tau_\rho$ die te voren nul waren, krijgen thans van nul afwijkende waarden.

Stelt men door $\Delta_{\sigma\sigma}$ en door $\Delta_{\sigma\tau}$ de minoren van den descriminant voor dan is

$$\overline{\tau_\sigma^2} = \frac{\Delta_{\sigma\sigma}}{\Delta} (k-1)$$

$$\overline{\tau_\sigma\tau_\rho} = \frac{\Delta_{\sigma\rho}}{\Delta} (k-1) \text{ }^{2})$$

waar k het aantal elementen is waarin men het volume verdeelt.

Voor $\Delta = 0$ worden de afwijkingen oneindig groot. Men kan aantoonen dat dit het geval is voor $\frac{dp}{dv} = 0$. Heeft men den determinant in een of andere rangschikking opgeschreven en telt men vervolgens alle rijen bij de eerste rij op, dan verkrijgt men een determinant waarvan de eerste rij bestaat uit termen

[1]) Vergel. l.c. p. 129.

[1]) Vergel. ORNSTEIN, Toevallige dichtheidsafwijkingen van mengsels. Deze Versl. 1912, p. 1380.

$$-\frac{1}{v}+\frac{1}{v}\frac{d}{aa}a^2\frac{d\,lg\,\omega}{da}+\frac{1}{\Theta dv}\Sigma\varphi_{\sigma\rho}.$$

Feitelijk zijn er eenige rijen aan het eind waar dit niet doorgaat, doch wij hebben van randwerking afgezien en kunnen dit dus verwaarloozen. Strikt genomen gelden onze beschouwingen slechts voor een oneindig groot volume waarbij dit bezwaar geheel vervalt, daar dan Δ een oneindige determinant wordt.

Is nu

$$-\frac{1}{v}+\frac{1}{v}\,a^2\frac{df\omega}{da}+\frac{1}{\Theta dv}\Sigma\,\varphi_{\sigma\rho}=0$$

dan is $\Delta=0$, dus als

$$1-\frac{d}{da}a^2\frac{df\omega}{da}+\frac{a}{\Theta}\,a=0$$

hetgeen dus met $\frac{dp}{dv}=0$ overeenkomt.

De gevonden grootheden $\overline{\tau_\sigma\tau_\rho}$ etc. staan met de boven beschouwde g in verband. En alhoewel een in finesses doordringende statistische afleiding van f tot moeilijkheden voert, blijkt toch dat de statistische mechanica tot een correlatie voert evenals die in g, is uitgedrukt.

Wanneer men de voorwaarden van het kritisch punt verder zou willen afleiden zou het noodig zijn tot hoogere machten der τ_σ te gaan, dit kan zonder bezwaar, voor de tweede voorwaarde vindt men dan $\frac{d^2p}{dv^2}=0$.

Tracht men nu de onderstelling, dat de werkingsspheer groot is, te laten vallen, dan kan men zich bedienen van de functie ϑ die in § 17 van geciteerde dissertatie werd ingevoerd, en nu van de integralen

$$\int e^{-\varepsilon_q/\Theta}\,dx_1\,.\;\;.\,dz_n\,\tau_\varkappa=\vartheta\,(n_\varkappa)$$

die ϑ definieeren onderstellen dat ze niet alleen van n_k voor het element, doch ook van de aantallen molekulen in de omliggende elementen afhangen. In het algemeen zullen dus de molekuulgetallen van alle andere elementen in $\vartheta n_\varkappa$ optreden, waarbij voor eenigszins verwijderde elementen de afhankelijkheid gering wordt d. w. z. dat $\frac{\partial\vartheta n_\varkappa}{\partial n_\sigma}$ voor de *overgroote* meerderheid der waarden van σ nul te stellen is.

Door redeneeringen die overeenkomen met de in genoemde dissertatie gebruikte kan thans worden aangetoond dat $\vartheta(n_\varkappa)$ den vorm

$$V_\varkappa^{r_\varkappa}\,(\omega\,n_\varkappa, n_{\varkappa'}, n_{\varkappa''})^{n_\varkappa}$$

bezit, waarin $n_{\chi'}$ $n_{\chi''}$ de (molekulaire) dichtheden in de elementen waarmede V_χ in wisselwerking is, aanduiden. De waarden van alle n_χ zijn voor het meest voorkomende systeem gelijk.

Voor ζ vindt men thans

$$\zeta = C\, V^n\, (\omega\, n, n, n, n \ldots)^n\, e^{-P}$$

waarbij P een quadratische vorm in de afwijkingen voor de verschillende elementen is die zoowel quadraten als dubbele producten bevat. De vorm is gemakkelijk aan te geven, wij laten hem achterwege, daar het er slechts om te doen is te laten zien hoe in het algemeen de statistisch mechanische beschouwing, indien men het op de correlatie van de volume-elementen, tot formules voert die overeenkomen met de in § 2 gegevene. Ook thans zijn de gemiddelde afwijkingsquadraten en de gemiddelde dubbele producten door quotienten van minoren en den determinant zelf voor te stellen. Ook thans wordt voor $\frac{dp}{dv} = 0$ de determinant nul.

4. De voorafgaande beschouwingen zijn toe te passen voor het berekenen van de *kritische opalescentie*. Daartoe volgen wij de eenvoudige, door LORENTZ[1]) aangegeven methode, die daarin bestaat, dat men de lichtvectoren superponeert, die door den invloed van elk molekuul afzonderlijk in een punt op grooten afstand teweeg gebracht worden.

Beschouw in de doorstraalde stof een volume V groot t. o. v. de golflengte en neem een verwijderd punt P aan, waarbij de richting VP een hoek φ maakt met het invallende licht.

Alle molekulen die in één vlak liggen loodrecht op de lijn die den hoek φ middendoor deelt, zullen in P gelijke phase geven. Neem daarom een assenstelsel met de Z-as evenwijdig aan die lijn, dan wordt de bijdrage van één molekuul:

$$\beta \sin \frac{2\pi}{\mu\lambda} (ct + 2z \cos \tfrac{1}{2} \varphi)$$

waar β nog slechts van den aard der molekulen, van λ en van den afstand VP afhangt, terwijl μ de brekingsindex is.

Het aantal molekulen in $dx\, dy\, dz$ bedraagt

$$(a + \nu)\, dx\, dy\, dz.$$

De totale lichtvektor in P wordt dus

$$\beta \int_V (a + \nu) \sin \frac{2\pi}{\mu\lambda} (ct + 2z \cos \tfrac{1}{2}\varphi)\, dx\, dy\, dz.$$

---

[1]) H. A. LORENTZ, Over de verstrooiing van het licht door molekulen. Deze Versl. 1910, p. 650.

en de intensiteit

$$\beta^2 \frac{c}{\mu\lambda} \int_0^{\mu\lambda/c} dt \iint_{VV} (a + v_\sigma)(a + v_\tau) \sin \frac{2\pi}{\mu\lambda} (ct + 2 z_\sigma \cos \tfrac{1}{2} \varphi)$$
$$\sin \frac{2\pi}{\mu\lambda} (ct + 2 z_\tau \cos \tfrac{1}{2} \varphi)$$
$$dx_\sigma \, dy_\sigma \, dz_\sigma \, dx_\tau \, dy_\tau \, dz_\tau .$$

De integratie naar t uitvoerende krijgt men

$$\frac{1}{2} \beta^2 \iint_{VV} \{a^2 + a (v_\sigma + v_\tau) + v_\sigma v_\tau\} \cos \left\{ \frac{4\pi}{\mu\lambda} (z_\sigma - z_\tau) \cos \tfrac{1}{2} \varphi \right\} dx_\sigma dy_\sigma dz_\sigma dx_\tau dy_\tau dz_\tau .$$

Hiervan moet nu de gemiddelde waarde opgemaakt worden. De term met $v_\sigma + v_\tau$ valt daarbij weg en die met a^2 levert géen bijdrage evenredig met V. We voeren de waarde van $\overline{v_\sigma v_\tau}$ volgens form. (10) en voor $\sigma = \tau$ volgens form. (9) in. Dit geeft

$$\frac{1}{2} \beta^2 a V + \frac{1}{2} \beta^2 a \iint_{V\,V} g (x_\sigma - x_\tau, y_\sigma - y_\tau, z_\sigma - z_\tau) \cos \frac{4\pi}{\mu\lambda} (z_\sigma - z_\tau) \, dx_\sigma \ldots dy_\tau$$

Voor een groot volume kan men één integratie over V uitvoeren (vergelijk de afleiding van form. (4)), voorts zullen we $a V = \overline{N}$ en kortheidshalve $\frac{4\pi}{\mu\lambda} \cos \frac{1}{2} \varphi = C$ stellen, dan verkrijgen wij:

$$\frac{1}{2} \beta^2 \, \overline{N} \left[1 + \iiint_{-\infty}^{+\infty} \cos Cz \, g (x, y, z) \, dx dy dz \right] \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

De hier optredende integraal zullen wij door G_c voorstellen en die van formule (11) door G. Men zal opmerken dat de in § 1 gecritiseerde afleidingen een opalescentie leveren evenredig met $\overline{v^2}$, een grootheid die met $1 + G$ evenredig is, terwijl de opalescentie volgens onze beschouwingen evenredig is met $1 + G_c$.

Men kan met behulp van de integraalvergelijking (6) G en G_c uitdrukken in de overeenkomstige integralen over de functie f, die wij door F en F_c zullen aanduiden.

Integreer (6) over xyz van $-\infty$ tot $+\infty$, dan vindt men

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} g (xyz) \, dx \, dy \, dz - \iiint_{-\infty}^{+\infty} g (\xi\eta\zeta) \, d\xi \, d\eta \, d\zeta \iiint_{-\infty}^{+\infty} f(x + \xi, y + \eta, z + \zeta) \, dx dy dz =$$
$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f (xyz) \, dn dy dz$$

of

$$G = \frac{F}{1-F} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (14)$$

Vermenigvuldig (6) met $\cos Cz$ en integreer weder, dan komt er

$$G_c - \iiint_{-\infty}^{+\infty} g(\xi\eta\zeta)\, d\xi d\eta d\zeta \iiint_{-\infty}^{+\infty} \{\cos C(z+\zeta)\cos C\zeta + \sin C(z+\zeta)\sin C\zeta\}$$

$$f(x+\xi, y+\eta, z+\zeta)\, dx dy dz = F_c.$$

De integraal met de sinussen verdwijnt omdat f en g even functies zijn; men vindt

$$G_c = \frac{F_c}{1-F_c} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (15)$$

Om de verkregen uitkomsten practisch toe te passen en aan waarnemingen te toetsen zou men kunnen trachten f uit molekulair-theoretische beschouwingen af te leiden. Dit zou hoogstens onder veel vereenvoudigende onderstellingen kunnen gelukken, en ook dan moet men met een benadering volstaan. We slaan daarom een anderen weg in. Zooals in den aanvang gezegd werd, was de juiste waarde van $\overline{\nu^2}$ voor *zeer groote volumina* reeds bekend. In onze notatie heeft men

$$\overline{\nu^2}\, V = -\frac{RT}{N}\frac{a^2}{v\dfrac{dp}{dv}}$$

waarin N het getal van Avogrado, v het molekulair volume is.

Volgens form. (4) is

$$\overline{\nu^2}\, V = a(1+G) = \frac{a}{1-F}.$$

De gelijkstelling van beide resultaten geeft

$$1 - F = -\frac{v^2}{RT}\frac{dp}{dv}.$$

In het kritisch punt is $F = 1$. [1])

De het eerst door Einstein afgeleide opalescentie-formule

[1]) De overeenkomst tusschen de gegeven statistisch mechanische behandeling en de van algemeene waarschijnlijkheidsbeschouwingen gebruik makende methode blijkt hier grooter te zijn dan men wellicht zou vermoeden. De elementen van de discriminant (die eigenlijk een oneindige determinant is) in de eerste komen overeen met de functie f in de tweede. De eerste vindt daaruit de waarde van $\nu_\sigma\, \nu_\tau$ als het quotient van een minor met dien discriminant, de tweede leidt deze waarde uit een integraalvergelijking af. In het kritisch punt is de discriminant nul, in overeenstemming daarmede is dan eveneens de *Fredholmsche* determinant van de integraal-

$$\frac{I_{\text{Op.}}}{I} = \frac{2\pi^2 V}{D^2} \frac{RT}{N} \frac{\mu v \left(\frac{d\mu}{dv}\right)^2}{-\frac{dp}{dv}} \lambda^{-4} \sin^2 \psi. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

waarin

D afstand waarop waargenomen wordt,

μ brekingsindex,

ψ hoek tusschen de electrische kracht in het invallende licht en de waarnemingsrichting,

is, zal men terug vinden door in (13) inplaats van F_c de gevonden waarde van F te gebruiken. De juiste formule ontstaat daaruit door te vermenigvuldigen met den factor $\frac{1+G_c}{1+G} = \frac{1-F}{1-F_c}$.

Door $\cos C\zeta$ in F_c te ontwikkelen vindt men

$$F - F_c = \frac{C^2}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} z^2 f(xyz)\, dxdydz.$$

Stel deze integraal voor door ε^2 en voer de waarde van C in, dan verkrijgt men

$$F - F_c = 4\pi^2 (1 + \cos \varphi) \left(\frac{\varepsilon}{\mu\lambda}\right)^2.$$

De opalescentie-formule wordt dan:

---

vergelijking 0. Dat dit het geval is indien $F = 1$ blijkt uit een nadere beschouwing van de vergelijking

$$g(\xi\eta\zeta) - \lambda \int g(\xi\eta\zeta) f(x+\xi, y+\eta, z+\zeta)\, d\xi d\eta d\zeta = 0$$

die alleen dán bruikbare oplossingen toelaat indien $\lambda = \frac{1}{F}$, (m.a.w. dit is de eenige eigenwaarde). Voor $F = 1$ is dit dus het geval met de vergelijking (6) zonder tweede lid.

Uit form (15) ziet men dat (6) door een integraal van Fourier is op te lossen. Stelt men

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \cos mx \cos ny \cos lz\, f(xyz)\, dxdydz = \varphi(m, n, l)$$

dan wordt

$$g(xyz) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi(m, n, l)}{1 - \varphi(m, n, l)} \cos mx \cos ny \cos lz\, dmdndl.$$

$$\frac{I_{Op.}}{I} = \frac{2\pi^2 \frac{V}{D^2} \frac{RT}{N} v\mu \left(\frac{d\mu}{dv}\right)^2 \lambda^{-4} \sin^2 \psi}{-\frac{dp}{dv} + 4\pi^2 \frac{RT}{v^2} (1 + \cos\varphi) \left(\frac{\varepsilon}{\mu\lambda}\right)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

In het kritisch punt zelf wordt dus

$$\frac{I_{Op.}}{I} = \frac{V}{D^2} \frac{v^3 \mu^3 \left(\frac{d\mu}{dv}\right)^2 \sin^2 \psi}{N\varepsilon^2 (1 + \cos\varphi)} \lambda^{-2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)^1)$$

De meerdere juistheid der form. (17) in vergelijking met (16) wordt bevestigd door de metingen van een onzer (Z.). Volgens die metingen die overigens op een vloeistofmengsel betrekking hebben, verandert de omgekeerde waarde van een grootheid die met de opalescentie evenredig is, lineair met het temperatuurverschil $T - T_k$, doch wordt bij extrapolatie niet nul voor $T = T_k$, maar voor $T - T_k = -0,°0012$. Is dus voor deze waarde van $T - T_k$ de noemer van (17) gelijk nul, dan kan men daaruit, gebruik makende van de vergelijking van v. d. WAALS, een schatting voor ε/λ vinden. De berekening geeft:

$$\frac{\varepsilon}{\lambda} = 0,0022 \text{ of } \varepsilon = 1,2.10^{-7} \, cm.$$

De grootheid ε is een maat voor de grootte van de werkingsspheer. Immers

$$\varepsilon^2 = \frac{1}{3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \varrho^2 f(xyz) \, dx dy dz$$

(ϱ afstand tot den oorsprong), terwijl in het kritisch punt

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(xyz) \, dx \, dy \, dz = 1.$$

Was f bijv. constant binnen een bol met straal R, dan zou dus $\varepsilon^2 = \frac{1}{5} R^2$ zijn, en bovenstaande schatting geven

$$R = 2,7 \,.\, 10^{-7} \, cm.$$

Groningen, Sept. 1914.

1) Volgens deze formule gaat de evenredigheid van het opalescentielicht met λ^{-4}, die bij hooger temperaturen geldt, in de onmiddellijke nabijheid van het kritisch punt geleidelijk over in die met λ^{-2}. Dit *schijnbare* „witter worden" van de opalescentie verwarre men niet met de reeds veel verder van het kritisch punt optredende *werkelijk* kleursverandering, die men steeds waarneemt. De laatste is namelijk alleen een gevolg van de wijze van waarneming zoals duidelijk uit de metingen van een onzer (zie ZERNIKE's dissertatie) gebleken is.

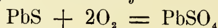
Scheikunde. De heer S. HOOGEWERFF biedt eene mededeeling aan van den heer W. REINDERS: *„Evenwichten in het stelsel Pb—S—O; het roostreactie-proces.”*

(Mede aangeboden door den Heer FRANCHIMONT).

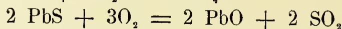
Inleiding.

1. De verwerking van loodglans tot metallisch lood geschiedt veelal op deze wijze, dat men het sulfide eerst gedeeltelijk roost en daarna dit roostgoed met nog onveranderd of nieuw toegevoegd loodsulfide, zonder toetreding van lucht, sterker gaat verhitten. Onder ontwikkeling van SO_2 vormt zich dan lood.

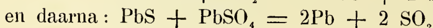
De reacties, die bij dit proces, dat bekend is onder den naam „Rostreaktionsarbeit”, plaats grijpen, worden in de leerboeken gewoonlijk aangegeven als te zijn:



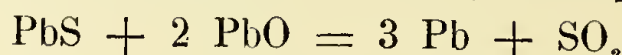
$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$



$$2\ PbS + 3O_2 = 2\ PbO + 2\ SO_2$$



en daarna: $$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2\ SO_2$$



$$PbS + 2\ PbO = 3\ Pb + SO_2$$

Voor een juist inzicht in dit proces en ter beantwoording van de vraag of deze reacties werkelijk geschieden, is noodig de bestudeering der evenwichten tusschen de verschillende phasen, welke zich daarbij kunnen vormen.

Na verschillende oudere onderzoekingen, waaronder vooral die van H. C. JENKINS en E. H. SMITH [1]) vermeld dienen te worden, is eenige jaren geleden een systematisch onderzoek omtrent deze evenwichten verricht door R. SCHENCK en W. RASSBACH [2]). Zij bepaalden den evenwichtsdruk van het zwaveldioxyd, dat ontwikkeld wordt, wanneer 3 van de 4 phasen PbS, $PbSO_4$, PbO en Pb met elkaar in een geevacueerde buis op 550° à 900° verhit werden.

De conclusies, die zij uit deze metingen trokken omtrent den aard der evenwichten, die zich daarbij instellen, konden echter in velerlei opzicht niet juist zijn. Hunne opvatting daarover heeft zich dan ook in verschillende latere publicaties [3]) belangrijk gewijzigd. Maar ook de laatste samenvattende artikelen bevatten nog vele tegenstrijdigheden, zoodat het niet duidelijk is, welke evenwichten zij eigenlijk bepaald hebben en welke phasen naast elkaar stabiel zijn.

In het volgende zullen daarom 1o de verschillende evenwichten,

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **71**, 666 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2185 (1907). Metallurgie **4**, 455, (1907).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2947 (1907); **41**, 2917 (1908). R SCHENK, Physikalische Chemie der Metalle.

welke men in dit stelsel als mogelijk kan denken, worden besproken en 2o. de resultaten worden medegedeeld van onderzoekingen, welke naar aanleiding daarvan in samenwerking met den heer F. GOUDRIAAN zijn verricht.

2. De evenwichten tusschen Pb en de verbindingen PbO, PbS, $PbSO_4$ en SO_2 kunnen worden beschouwd als die in een stelsel van 3 componenten, nl. Pb, O en S. De isotherm, voor de evenwichten tusschen de verschillende phasen kan dan worden aangegeven door een driehoek met deze componenten als hoekpunten. (Zie fig. 1.)

Onderstellen wij nu eerst eens, dat

a. alleen de phasen Pb, PbS, $PbSO_4$, PbO en SO_2 mogelijk zijn

b. de gasphase zuiver SO_2 is en de loodphase zuiver lood.

Bij de laatste onderstelling verwaarloozen wij dus de geringe hoeveelheid PbS in den damp en de oplosbaarheid van PbS in gesmolten lood, bij de eerste onderstelling wordt geen rekening gehouden met de basische sulfaten, die blijkens de latere onderzoekingen van SCHENCK en RASSBACH [1]) als intermediaire phasen tusschen $PbSO_4$ en PbO optreden.

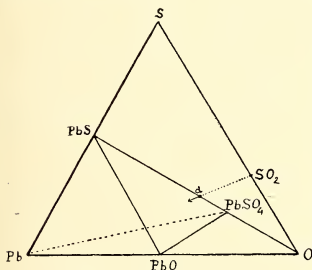


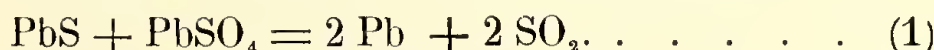
Fig. 1.

Wij zullen later zien hoe de afgeleide evenwichten gewijzigd worden, indien wij deze vereenvoudigingen laten vallen.

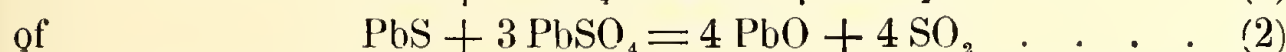
3. Denken wij ons PbS verhit op constante temperatuur tusschen 600° en 800° in een afgesloten ruimte, waarin een beperkte hoeveelheid zuurstof ingeperst wordt; PbS wordt dan gedeeltelijk omgezet in $PbSO_4$.

Beide phasen zullen bij een reeks van temperaturen en drukkingen onveranderd naast elkaar kunnen blijven bestaan.

Verlagen wij den druk, dan zal, indien deze daalt beneden een zekere grens, een van beide volgende reacties plaats hebben.



$$PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2 \quad \ldots\ldots \quad (1)$$



of

$$PbS + 3\,PbSO_4 = 4\,PbO + 4\,SO_2 \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

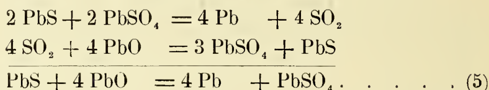
In beide gevallen ontstaan er naast de twee bestaande vaste phasen nog twee nieuwe phasen, n.l. gesmolten Pb en SO_2-gas of vast PbO en SO_2-gas. Er zal zich dus tusschen deze 4 phasen een

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2917, (1908).

monovariant evenwicht instellen, dat bij constante temperatuur alleen mogelijk is bij één bepaalde drukking. Deze zal zijn p_1 of p_2.

Slechts in een zeer speciaal geval, n.l. bij een eventueel overgangspunt, waar de 5 phasen PbS, $PbSO_4$, PbO, Pb en SO_2 zouden coexisteeren, zijn p_1 en p_2 gelijk. In het algemeen zijn zij dit echter niet en dit heeft ten gevolge, dat slechts één van de 2 monovariante evenwichten stabiel kan zijn.

Is nl. $p_1 > p_2$, dan zal bij samenzijn der 5 phasen, de reactie 1 van links naar rechts plaats hebben en het gevormde SO_2 op PbO inwerken volgens vergelijking 2 in de richting $\leftarrow$. Beide reacties tezamen hebben daardoor de volgende omzetting als resultaat:



$$2\,PbS + 2\,PbSO_4 = 4\,Pb + 4\,SO_2$$
$$4\,SO_2 + 4\,PbO = 3\,PbSO_4 + PbS$$
$$PbS + 4\,PbO = 4\,Pb + PbSO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

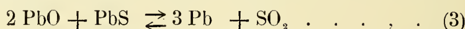
Deze omzetting geschiedt zoo lang, tot een van de phasen van het eerste lid der vergelijking verbruikt is en de andere met Pb en $PbSO_4$ overblijft. PbS en PbO zijn dus niet naast elkaar bestaanbaar.

Is omgekeerd $p_1 < p_2$, dan hebben de verschillende reacties in tegengestelden zin plaats en verdwijnen Pb en $PbSO_4$ naast elkaar.

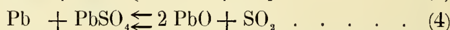
Van de phasenparen Pb + $PbSO_4$ en PbS + PbO kan dus slechts één stabiel zijn, het andere vormt een metastabiel evenwicht.

Wij hebben hier een volkomen gelijksoortig geval als zich bij de reciproke zoutparen voordoet, waar ook slechts één van de beide paren stabiel zijn kan.

4. Beschouwen wij ook nog eens de beide andere monovariante evenwichten, die met SO_2-damp mogelijk gedacht kunnen worden en die aangegeven worden door de vergelijkingen



$$2\,PbO + PbS \rightleftarrows 3\,Pb + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

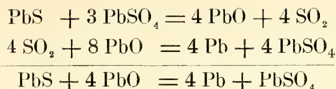


$$Pb + PbSO_4 \leftrightarrows 2\,PbO + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Voor het geval $p_1 > p_2$, volgt dan uit de onvereenigbaarheid van de phasen PbS en PbO direct, dat het evenwicht 3 niet stabiel kan zijn en 4 wel.

Verder moet dan $p_3 > p_1$ zijn, want anders zou op reactie 1 in de richting $\rightarrow$ kunnen volgen reactie 3 in de richting $\leftarrow$, welke beide reacties tezamen aanleiding zouden geven tot de omzetting 5 in de richting $\leftarrow$, wat met de premisse in strijd is.

Ten slotte zal $p_4 < p_2$ wezen, want dan is door reactie 2 in de richting $\rightarrow$, gevolgd door 4 in de richting $\leftarrow$ ook weer het stabiele evenwicht te bereiken, nl.



$$PbS + 3\,PbSO_4 = 4\,PbO + 4\,SO_2$$
$$4\,SO_2 + 8\,PbO = 4\,Pb + 4\,PbSO_4$$
$$PbS + 4\,PbO = 4\,Pb + PbSO_4$$

Als resultaat vinden wij dus:

Indien $Pb + PbSO_4$ het *stabiele* phasenpaar vormt, dan zijn alleen de monovariante evenwichten 1 en 4 stabiel en is $p_3 > p_1 > p_2 > p_4$.

Vormen $PbO + PbS$ het *stabiele* phasenpaar, dan verloopen alle reacties in tegengestelden zin en zijn alleen de monovariante evenwichten 2 en 3 stabiel, terwijl dan $p_4 > p_2 > p_1 > p_3$.

5. Uitgaande van het mengsel van PbS en $PbSO_4$, (bijv. a in fig. 1) zullen wij dus bij onttrekking van SO_2 òf de monovariante evenwichten 1 en 4 doorloopen (veld PbS, $PbSO_4$, Pb en veld $PbSO_4$, Pb, PbO van Fig 1) òf de evenwichten 2 en 3 (veld PbS, $PbSO_4$, PbO en veld PbS PbO, Pb), om ten slotte bij onttrekking van alle mogelijke SO_2 het evenwicht Pb + PbS of Pb + PbO over te houden.

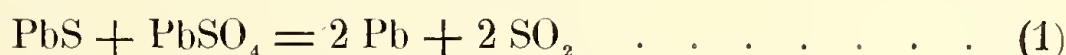
De reacties 1 en 3, die gewoonlijk worden opgegeven, als plaats te grijpen bij het roostreactieproces, kunnen dus onmogelijk *beide* stabiele evenwichten aangeven.

Van de p-T-lijnen, die SCHENCK en ROSSBACH bepaalden door samenvoegen van $PbSO_4$, PbS en Pb en van PbS, PbO en Pb moet dus minstens één een metastabiel evenwicht aangeven of een evenwicht tusschen andere phasen dan die, welke in de reactiebuis samengebracht werden.

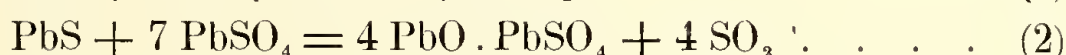
Wij zullen later zien, dat beide evenwichten metastabiel zijn en dat de door hen waargenomen druklijnen betrekking hebben op het evenwicht tusschen andere phasen.

6. De in 2 sub *a* gemaakte onderstelling is onjuist. Tusschen $PbSO_4$ en PbO in komen nog 3 basische zouten als intermediaire phasen n.l. $PbO . PbSO_4$, $(PbO)_2 PbSO_4$ en $(PbO)_3 PbSO_4$. De eerste daarvan kan in evenwicht zijn met $PbSO_4$.

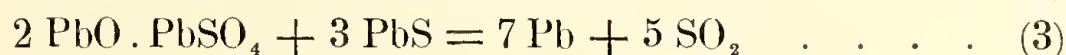
De 4 monovariante evenwichten, waarvan in 3 sprake was, worden daardoor:



$$PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2 \quad \ldots \ldots \quad (1)$$



$$PbS + 7\,PbSO_4 = 4\,PbO . PbSO_4 + 4\,SO_2 \quad \ldots \ldots \quad (2)$$



$$2\,PbO . PbSO_4 + 3\,PbS = 7\,Pb + 5\,SO_2 \quad \ldots \ldots \quad (3)$$



$$Pb + 3\,PbSO_4 = 2\,PbO . PbSO_4 + SO_2 \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

en het gevonden alternatief moet luiden:

òf Pb + $PbSO_4$ stabiel en dan $p_3 > p_1 > p_2 > p_4$ en alleen 1 en 4 stabiel

òf $PbS + PbO.PbSO_4$ stabiel en dan $p_3 < p_1 < p_2 < p_4$ en alleen 2 en 3 stabiel.

Experimenteel gedeelte

(in samenwerking met den heer F. GOUDRIAAN).

7. Om te onderzoeken, welk van deze beide phasenparen stabiel was en tegelijk den SO_2-druk van het stabiele evenwicht te meten, werd een innig mengsel van PbS en $PbSO_4$ (6 à 8 gram) verhit in een porseleinen buis, die met een glazen slijpstuk verbonden was aan een manometer en een luchtpomp.

Het loodsulfide was uit een oplossing van loodacetaat met H_2S neergeslagen en na uitwasschen door verhitting op 200° à 300° in een N_2-stroom gedroogd.

Het loodsulfaat was uit een loodacetaat-oplossing met zwavelzuur neergeslagen en eveneens op 300° gedroogd.

Het mengsel bevond zich in een porseleinen schuitje. De in de reactiebuis overblijvende ruimte was, om het gasvolume zoo klein mogelijk te maken en daardoor de snelheid van evenwichtsinstelling zoo groot mogelijk, opgevuld met een porseleinen staaf.

De verhitting had plaats in een electrischen buisoven. De temperatuur werd gemeten met een Pt-PtRh thermoelement en galvanometer.

8. Ofschoon de reageerende stoffen tevoren op 300° gedroogd waren, ontwikkelde zich toch nog bij de verhitting in vacuum op 500° een weinig vocht, dat in het koudere deel van de buizen neersloeg en door opnieuw evacueeren en zacht verwarmen verdreven werd.

Daarna werd bij verschillende temperaturen tusschen 550° en 700° de dissociatiedruk gemeten.

Het evenwicht stelde zich zeer snel in, zoodat wanneer de temperatuur verhoogd was en zich opnieuw gas ging ontwikkelen, meestal reeds na 20 à 30 minuten geen verandering in druk kon worden waargenomen. Daarna werd dan door korte verhitting op iets hoogere temperatuur een verdere ontwikkeling van SO_2 bewerkstelligd en na afkoeling op de oude temperatuur het verloop van de absorptie van het SO_2 nagegaan. Ook deze had zeer snel plaats. Het evenwicht werd zoodoende van weerskanten bereikt en leverde getallen, die hoogstens 2 à 3 m.M. van elkaar verschilden.

Ook stelde zich na eene evacuatie steeds weer dezelfde druk in. Het evenwicht is dus onafhankelijk van de totaalsamenstelling, wat door verandering in de mengverhouding $PbSO_4 : PbS$ nader bevestigd werd.

De resultaten zijn samengevat in tabel 1. (Fig. 2 Curve I).

TABEL I.

7 $PbSO_4$ op 1 PbS		5 $PbSO_4$ op 1 PbS		3 $PbSO_4$ op 1 PbS	
t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
582°	26	604	50	590	30
606	56	634	100	620	72
630	94.5	660	185	670	222
655	156	688	346		
680	280				

Nadat de buis eenige malen geevacueerd was en zich dus een zekere hoeveelheid van het dissociatie-product gevormd kon hebben en daarbij gebleken was, dat zich steeds weer het oude evenwicht instelde, werd de oven afgekoeld en de buis er uit gehaald.

Het reactieproduct was sterk samengesinterd en *lichter van kleur* dan het oorspronkelijk mengsel van PbS en $PbSO_4$. Hier en daar waren korreltjes met een sterken metaalglans zichtbaar, zoodat aanvankelijk het vermoeden gewekt werd, dat zich lood als reaktieproduct had gevormd. Bij nadere beschouwing onder een loupe bleken die korreltjes echter zeer fraai gevormde kristallen loodglans te zijn, die zich, behalve tusschen de reactie-massa in, ook tegen het porseleinen schuitje en het uiteinde van het porseleinen vullichaam hadden afgezet. De analyse leerde, dat dit volkomen zuiver PbS was, terwijl in het reactieproduct zelf geen spoor vrij lood kon worden aangetoond.

Er heeft zich dus geen lood gevormd, zoodat het reactieproduct *basisch loodsulfaat* moet zijn. $PbS + PbO \, . \, PbSO_4$ *vormen het stabiele phasenpaar* $Pb + PbSO_4$ *het metastabiele.*

9. Dit werd bevestigd door volgende proef:

Een innig mengsel van $PbSO_4$ en fijn loodschraapsel werd in de verhouding $10PbSO_4 : 1Pb$ in een glazen buis, na evacuatie, ingesmolten en gedurende 3 uren op 600° verhit.

Het verkregen product gaf met sterk zoutzuur zeer duidelijk ontwikkeling van H_2S.

Een afgewogen hoeveelheid werd nu in een kolfje met sterk HCl verhit en het uitgedreven gas in een ammoniakale oplossing van H_2O_2 opgevangen. Deze oplossing werd nog eenigen tijd gekookt, daarna aangezuurd en het gevormde H_2SO_4 als $BaSO_4$ neergeslagen.

5 gr. mengsel, waarin oorspronkelijk 0,380 gr. Pb, leverden 0,040 gr. $BaSO_4$, aequivalent met 0,041 gr. PbS. Volgens de vergelijking:



$$4\,Pb + 5\,PbSO_4 = 4\,PbO\,.\,PbSO_4 + PbS \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

zijn voor deze 0,041 gr. PbS noodig geweest 0.142 gr. Pb.

Hoewel dus het lood nog niet geheel verdwenen is, heeft zich toch een groot deel ervan omgezet in PbS [1]).

10. De waargenomen drukkingen komen bijna geheel overeen met de waarden, die SCHENCK en RASSBACH, zoowel voor het mengsel $PbS + PbSO_4 + Pb$ als voor $PbS + PbSO_4 + PbO$, vonden. Zij concludeeren, dat de drukkingen betrekking hebben op het evenwicht tusschen de eerste 3 phasen en dat het tweede drietal niet stabiel is. Uit het voorgaande volgt, dat beide evenwichten metastabiel zijn en de waargenomen drukkingen betrekking hebben op het evenwicht PbS, $PbSO_4$, $PbO\,.\,PbSO_4$, SO_2.

Dat het aanwezige lood zoo weinig invloed heeft op den evenwichtsdruk bewijst, dat reactie 4, die tot een hoogeren druk p_4 zou voeren en de reacties 1 en 3 in de richting $\leftarrow$, die haar zouden verlagen òf elkaar compenseeren òf, in vergelijking met de reactie 2, zóó langzaam verloopen, dat zij den druk niet merkbaar veranderen. Waarschijnlijk wordt het fijnere lood weldra omgezet en biedt het overgebleven lood, in grootere druppels vereenigd, zoo weinig oppervlak van aantasting, dat het slechts zeer langzaam kan reageeren.

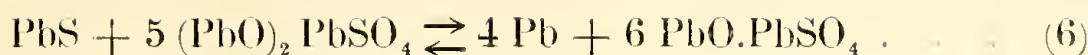
11. Wanneer nu aan het $PbS + PbSO_4$ zooveel SO_2 is onttrokken dat alles overgegaan is in $PbS + PbO\,.\,PbSO_4$, dan is het evenwicht divariant geworden. De overgebleven phasen zullen bij een reeks van drukkingen $< p_2$ onveranderd naast elkaar kunnen blijven bestaan.

Daalt échter de druk tot beneden een bepaalde grens, dan treedt een derde gecondenseerde phase op. Twee phasen komen daarvoor in aanmerking n.l. Pb en $(PbO)_2.PbSO_4$.

Evenals wij bij $PbS + PbSO_4$, gezien hebben, kan ook hier slechts één van beide met PbS en $PbO.PbSO_4$ in stabiel evenwicht zijn.

Dit hangt er van af, welke van de phasenparen $PbS + (PbO)_2\,PbSO_4$ en $Pb + PbO.PbSO_4$, die door dubbele omzetting in elkaar kunnen overgaan,

1) Ook JENKINS en SMITH (l.c. pag. 691) hebben, gelijk ons achteraf bleek, reeds een proef genomen, waaruit dit blijkt. Zij verhitten een mengsel van gelijke moleculaire hoeveelheden Pb en $PbSO_4$ in een porseleinen kroes op donkerroodgloeihitte gedurende ½ uur en konden uit de teruggebleven massa met HCl een hoeveelheid H_2S uitdrijven, correspondeerend met 1,41 % S.



$$PbS + 5\,(PbO)_2\,PbSO_4 \rightleftarrows 4\,Pb + 6\,PbO.PbSO_4 \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

stabiel is.

12. Om dit te onderzoeken werd een innig mengsel van fijn loodschraapsel en basisch sulfaat in de molecule-verhouding 3 : 1 gedurende 3 uur in een geevacueerde en dichtgesmolten buis op 670° à 680° verhit.

Het $PbO.PbSO_4$ was langs den natten weg, volgens D. Strömholm [1]) bereid, door fijn gepoederd $PbSO_4$ gedurende eenige dagen met eene 1 à 2%-ige NH_3-oplossing te digereeren. De analyse van het verkregen product gaf 84.88% PbO, terwijl $PbO.PbSO_4$ theoretisch 84,79% PbO bevat.

De verhitting van het mengsel $Pb + PbO.PbSO_4$ leverde een op het oog slechts weinig veranderd product. Het gaf echter een geringe sulfide-reactie. Het scheen dus, alsof het gekozen mengsel niet het stabiele phasenpaar vormde. Wij moeten echter bedenken, dat de loodphase niet zuiver Pb behoeft te zijn, maar ook nog PbS opgelost kan houden en dat dus de mogelijkheid bestaat, dat het gevonden PbS niet als vrije phase, maar als een oplossing in het gesmolten Pb aanwezig was.

De hoeveelheid PbS werd daarom quantitatief bepaald.

Gevonden werd uit 2 gr. mengsel 17,4 mgr. $BaSO_4$, overeenkomend met 17,8 mgr PbS. 2 gram mengsel bevatten aanvankelijk 1,082 gr. Pb. Voor de vorming van 17,8 mgr. PbS, volgens reactie 6 is noodig 70 mgr. PbS. Er blijft dus over 1,022 gr. Pb, die per 100 gram bevatten $\frac{17,8}{1022} \times 100 = 1,77$ gr. PbS.

Uit de waarnemingen van Friedrich en Leroux [2]) volgt, dat de met PbS verzadigde loodoplossing bij 680° 2,5% PbS bevat. Het PbS zal dus in het verhitte mengsel niet als vrije phase, maar als oplossing in Pb aanwezig zijn en $Pb + PbO.PbSO_4$ vormen waarschijnlijk het stabiele phasenpaar.

13. Nadere bevestiging vond deze conclusie in de dissociatieproeven, uitgaande van een mengsel van PbS en $PbO.PbSO_4$.

Deze proeven werden op soortgelijke wijze genomen als die met PbS en $PbSO_4$. De SO_2-ontwikkeling begon eerst bij 680°. Het evenwicht stelde zich even gemakkelijk in als bij $PbS + PbSO_4$ en kan ook uitstekend van weerskanten bepaald worden. Ook werd na wegzuigen van grootere hoeveelheden SO_2 steeds weer dezelfde even-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 429 (1904).

[2]) Metallurgie **2**, 536 (1905).

wichtsdruk bereikt. Om samensmelting van de massa te voorkomen werd niet boven 800° verhit.

De verkregen resultaten zijn in tabel 2 vereenigd, (Fig. 2, Curve II).

TABEL II.

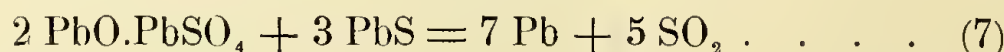
t	p
712	27.5
740	63
750	78
753	87.5
770	123
790	233

Deze waarden komen zeer goed overeen met de drukkingen, die SCHENCK en RASSBACH bij een soort gelijkmengsel hebben gevonden en bij een mengsel van PbS + PbO, dat boven 800° verhit is geweest en daarna afgekoeld.

Bij opening van het toestel bleek, dat het reactie-product sterk samengesinterd was, echter niet gesmolten; het porseleinen schuitje was sterk aangetast en tegen het vullichaam had zich weer een sublimaat van zeer fraaie PbS-kristallen afgezet. Dat de reactiemassa *metallisch lood* bevatte, was niet twijfelachtig: er konden groote, zachte, op papier schrijvende en pletbare deelen in gevonden worden. Ten overvloede werd het bewezen door een deel van het reactieproduct eerst eenige malen met ammoniumacetaat en daarna met loodacetaat uit te trekken. Al het aanwezige $PbSO_4$ en PbO lost daarin op. Het residu werd behandeld met rookend HNO_3, dat PbS quantitatief omzet in $PbSO_4$. Na verdrijving van het HNO_3, en filtratie van het $PbSO_4$ moest eventueel gevormd Pb als $Pb(NO_3)_2$ in het filtraat aanwezig zijn.

Het filtraat gaf een sterke loodreactie. De reactie-massa bevat dus metallisch lood.

$Pb + PbO.PbSO_4$ zijn dus het stabiele phasenpaar en de gemeten drukkingen hebben betrekking op de reactie:



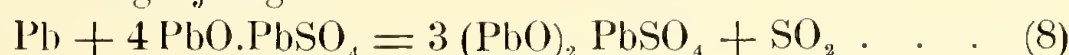
$$2\,PbO.PbSO_4 + 3\,PbS = 7\,Pb + 5\,SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

14. Uit bovenstaande volgt, dat, bij voldoende overmaat basisch sulfaat, het eind van reactie 7 zal zijn een mengsel van $PbO\,.\,PbSO_4$ en Pb. (In het laatste zal echter nog iets PbS opgelost zijn).

Dit evenwicht is divariant en zal weer bij voldoende verlaging van den druk overgaan in een monovariant evenwicht.

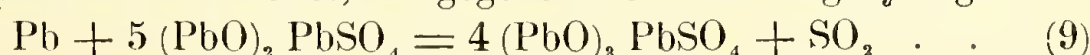
De derde gecondenseerde phase, die daarbij optreedt kan niet zijn een tweede metaalphase, want de reeds aanwezige oplossing van PbS in Pb is met zuiver lood in iedere verhouding mengbaar.

Het moet dus wel zijn het op $PbO.PbSO_4$ volgende basisch sulfaat $(PbO)_2.PbSO_4$ en de reactie, die optreedt, wordt weergegeven door volgende vergelijking:

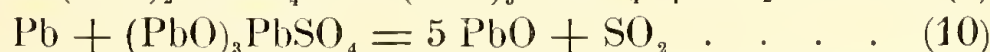


$$Pb + 4\,PbO.PbSO_4 = 3\,(PbO)_2\,PbSO_4 + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Het monovariante evenwicht van deze reactie zal op zijn beurt gevolgd worden door nog 2 andere monovariante evenwichten, waarbij optreden de reacties, aangegeven door de vergelijkingen:



$$Pb + 5\,(PbO)_2\,PbSO_4 = 4\,(PbO)_3\,PbSO_4 + SO_2 \quad . \quad . \quad (9)$$



$$Pb + (PbO)_3PbSO_4 = 5\,PbO + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Bij deze reacties *verdwijnt dus primair gevormd lood* ten behoeve van PbO , totdat ten slotte alleen Pb + PbO overblijft.

15. Drukkingen, behoorende bij het eerste monovariante evenwicht, werden verkregen door uit te gaan van een mengsel van Pb en $PbO.PbSO_4$.

Eerst bij 700° werd een gasontwikkeling merkbaar. Het evenwicht stelt zich veel moeilijker in dan in de beide eerste gevallen; gewoonlijk was daarvoor 2 à 3 uur noodig. Waarschijnlijk is dit hieraan te wijten, dat het metaal samenbalt en daardoor slechts een klein oppervlak van aanraking met het basische zout biedt. Zeer zeker zal echter ook de grootere dampspanning van het PbS de instelling van de vorige evenwichten, waarvan PbS een der deelnemende phasen was, sterk bevorderd hebben. Het evenwicht kon weer van beide zijden bereikt worden.

Gemeten werden de volgende drukkingen (Fig. 2 Curve III):

TABEL III.

t	*p*
750°	36.5
771	61
789	98

Bij 789° werd vervolgens de buis geevacueerd en daarna opnieuw de evenwichtsdruk bepaald. Deze bleek onveranderd. Ook bij een tweede maal evacueeren kwam de druk op zijn oude waarde terug. De gemeten drukkingen hebben dus betrekking op een zuiver monovariant evenwicht.

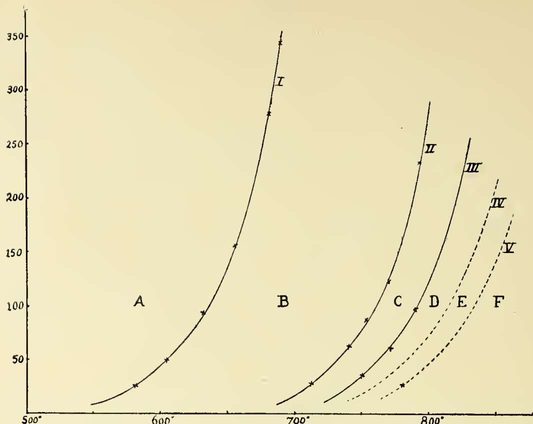


Fig. 2.

16. Zonder den toestel te openen werden nu met hetzelve mengsel de proeven bij 789° voortgezet. De buis werd dus voor de 3e maal geevacueerd en daarna nog eenige malen en telkens weer de evenwichtsdruk gemeten. Het bleek nu dat de oude druk zich niet meer instelde, maar dat een lagere druk bereikt werd, en wel des te lager, naarmate meer SO_2 was weggezogen. Achtereenvolgens werd n.l. gevonden 93, 75, 61, 54, 41, 34 en 28 m.M.

Dit afwijkend gedrag kan op twee wijzen verklaard worden:

1°. Het evenwicht is niet meer monovariant, maar divariant. In plaats van 3 vaste phasen zijn er slechts 2, waarvan één een wisselende samenstelling heeft. Deze phase zou kunnen zijn een zeer oxydrijk basisch sulfaat met variabel PbO-gehalte. Het smeltdiagram PbO — $PbSO_4$ van Schenck en Rassbach geeft echter weinig steun aan deze opvatting.

2°. De gemeten drukkingen zijn geen ware evenwichtsdrukkingen, maar duiden een stationairen toestand aan.

Indien n. l. bij het evacueeren de druk daalt beneden den evenwichtsdruk van evenwicht 9, dan kan het basische oxyd $(PbO)_2$ $PbSO_4$ verder ontleden en aanleiding geven tot de vorming van $(PbO)_3\ PbSO_4$. Pb + PbO $PbSO_4$ streven dan volgens reactie 8 naar den druk p_8, $(PbO)_3\ PbSO_4 + SO_2$ echter volgens reactie 9 in de richting ← naar p_9. En wanneer ten slotte beide reacties met even groote snelheid plaats hebben, krijgen wij een schijnbaar evenwicht bij een druk tusschen p_8 en p_9 in, en afhankelijk van de hoeveelheden der verschillende phasen.

Zelfs is het mogelijk, dat ook PbO ontstaat en dus ook reactie 10 tegelijkertijd plaats heeft.

17. De tweede onderstelling was de meest waarschijnlijke. Om haar nader te toetsen werd een mengsel van Pb en $(PbO)_3$ $PbSO_4$ in de drukbuis verhit. Uit dit mengsel kan alleen PbO als 3e phase ontstaan, zoodat slechts één reactie, die van het monovariante evenwicht 10, mogelijk zou zijn.

$(PbO)_3$ $PbSO_4$ was door samensmelting van 1 $PbSO_4$ op meer dan 3 PbO verkregen. Daar porselein zeer sterk door het PbO aangetast wordt, werd het mengsel verhit in een magnesiaschuitje, dat tevoren door verhitting met PbO geheel daarmee doortrokken was geworden.

Gemeten werd nu bij 780° $p = 23$, na evacuatie bij dezelfde temperatuur weer 22 m.M., daarna bij 800° 38 en na evacuatie achtereenvolgens 30, 22, 16 m.M. Er wordt dus geen constant evenwicht bereikt.

Bij het openen van de drukbuis bleek bijna alles gesmolten te zijn geweest en door het schuitje heen te zijn geloopen, ofschoon de temperatuur niet boven 800° was gestegen, terwijl het eutecticum van PbO en $(PbO)_3$ $PbSO_4$ volgens Schenck en Rassbach 820° is. Waarschijnlijk wordt het MgO door het $PbSO_4$ aangetast. Het ontbreken van een geschikt materiaal, dat nòch door PbO, nòch door $PbSO_4$ en ook niet door Pb wordt aangetast bij deze hooge temperaturen, maakt een juiste bepaling van dissociatiedrukken voor reactie 9 en 10 zeer moeilijk.

Nemen wij de waarde van 23 m.M. bij 780° als juist aan voor het evenwicht 10, dan zou de p-T-lijn voor dit evenwicht ongeveer loopen als wordt aangeduid door lijn V in fig. 2.

De p-T-lijn van evenwicht 9 ligt dan tusschen III en V in, en wordt in Fig. 2 schematisch aangegeven door lijn IV.

18. Hoewel uit het voorgaande duidelijk is, dat PbS en PbO niet coexistent kunnen zijn, werden toch nog eenige proeven gedaan om deze opvatting te bevestigen.

Schenck en Rassbach beschouwen toch in al hunne publicaties het evenwicht PbS en PbO als stabiel, ofschoon bij hunne dissociatieproeven reeds bleek, dat met een dergelijk mengsel niet steeds reproduceerbare drukkingen werden verkregen, met name niet als de temperatuur tot boven 800° opgevoerd was geweest. Zij constateerden ook de vorming van sulfaat, maar nemen aan, dat dit slechts bij hooge temperatuur gevormd kan worden en bij plotselinge afkoeling tot op de dissociatietemperaturen bewaard blijft.

Wij hebben nu een innig mengsel van PbO + PbS in een geëvacueerde, toegesmolten buis gedurende eenige uren op 600 à 700° verhit. Het reactieproduct bleek zeer duidelijk sulfaathoudend. Quantitatief werd het sulfaat bepaald, door een afgewogen hoeveelheid reactieproduct met soda-oplossing te koken, en daarna CO_2 in te leiden. Het aanwezige $PbSO_4$ wordt dan omgezet in $PbCO_3$. Na filtreeren en aanzuren van het filtraat werd daarin het sulfaat als $BaSO_4$ neergeslagen. Tevens werd ter contrôle een blanco-analyse van het niet-verhitte mengsel gemaakt, dat even lang als de monsters reactiemassa met soda gekookt werd.

Mengsel van 4 mol. PbO op 1 mol. PbS. Temperatuur 670—680°.

Verhittingsduur:	0	1½	3	6 uur.
Gr. $BaSO_4$ per gr. mengsel:	0,0498	0.0758	0,1000	0,1121
Door de verhitting op 680° meer gevormd sulfaat in gr. $BaSO_4$ per gr. mengsel:	—	0,0260	0,0502	0.0623

Was het mengsel volledig in basisch sulfaat omgezet volgens de vergelijking $5\,PbO + PbS = PbO\,PbSO_4 + 4\,Pb$, dan zou uit 1 gr. mengsel 154 mgr. $BaSO_4$ verkregen moeten zijn. Er is dus een groot deel van het PbO + PbS omgezet [1]).

De drukkingen, welke Schenck en Rassbach aan een mengsel van Pb + PbO + PbS waarnamen, hebben dus waarschijnlijk geen betrekking op een evenwicht van deze 3 phasen met SO_2 maar op een ander evenwicht.

Door vergelijking van hunne waarnemingen met onze metingen blijkt, dat dit bij verhitting tot temperaturen beneden 800° is het evenwicht: $Pb + PbO\,.\,PbSO_4 + (PbO)_2\,PbSO_4$ en bij verhitting boven 800° en afkoeling het evenwicht: $Pb + PbS + PbS\,.\,PbSO_4$.

Ook beneden 800° stelt zich echter dit laatste evenwicht in, dat bij voldoende overmaat PbS het meest stabiele is, hetgeen blijkt uit de volgende proef:

Een mengsel van 4 mol. PbS op 1 mol. PbS werd in een drukbuis verhit. Bij 660° begon de gasontwikkeling. Na evacuatie werd bij 750° de volgende verandering in druk waargenomen:

---

[1]) Opvallend hoog is de uitkomst van het sulfaatgehalte bij de blanco-proef, ofschoon toch zoowel het gebruikte PbO als het PbS sulfaatvrij waren. Klaarblijkelijk heeft dus de omzetting van PbS + PbO in sulfaat ook reeds bij kookhitte in de waterige oplossing plaats, waaruit volgt, dat ook bij gewone temperatuur PbS en PbO niet stabiel zijn naast elkaar.

tijd in min.	druk
0	5
7	14
20	26
34	33
42	35
70	41
100	44
160	53
220	65
280	74
340	81
400	83
460	83

De druk stijgt dus snel tot ± 38 mM. om daarna langzaam op te loopen tot 83.

De eerste druk valt op de *p*-*T*-lijn van $Pb + PbO.PbSO_4 + (PbO)_2\,PbSO_4$, de tweede op die van $Pb + PbS + PbO.PbSO_4$.

Evenzoo werd bij een nieuw mengsel bij verhitting op 790° een eerste haltepunt gevonden bij ± 100 mM. en daarna een langzaam stijgen tot 236 mM. Beide drukkingen liggen ook weer op bovengenoemde *p*-*T*-lijnen.

SLOT.

19. Samenvattend blijkt dus, dat bij SO_2-onttrekking aan een mengsel van PbS en $PbSO_4$ achtereenvolgens onderstaande monovariante evenwichten worden doorloopen, die in fig. 3 worden aangegeven door de velden I, II, III, IV en V.

$PbS—PbSO_4—PbO.PbSO_4$ . . . I
$Pb_a—PbS—PbO.PbSO_4$ II
$Pb_b—PbO.PbSO_4—(PbO)_2.PbSO_4$. III
$Pb_c—(PbO)_2.PbSO_4—(PbO)_3.PbSO_4$. IV
$Pb_d—(PbO)_3.PbSO_4—PbO$ . . . V

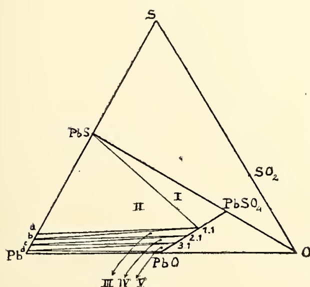


Fig. 3.

De loodphase zal een weinig PbS opgelost kunnen hebben. Daar het gehalte hiervan in de verschillende evenwichten wisselt, is dit verschil aangegeven door de indices *a*, *b* enz. Waarschijnlijk echter is dit sulfide-gehalte zeer gering.

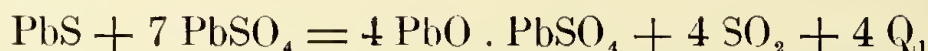
Fig. 2 geeft de drukkingen bij deze monovariante evenwichten en de veranderingen daarvan met de temperatuur.

Daarin is nu veld A bestaansgebied van $PbS + PbSO_4$

B	„	$PbSO_4 + PbO \,.\, PbSO_4$
C	„	$PbO \,.\, PbSO_4 + Pb$
D	„	$(PbO)_2\, PbSO_4 + Pb$
E	„	$(PbO)_3\, PbSO_4 + Pb$
F	„	$PbO + Pb$.

Eerst bij temperaturen en drukkingen van veld F zal dus alle S uit het roostgoed verdreven zijn.

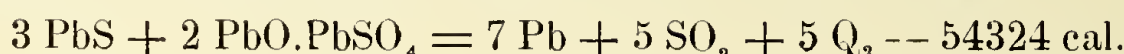
20. Door de waarden, gevonden in tabel 1, eerste reeks, te substitueeren in de vergelijking $\log p = -\frac{Q}{4{,}571\, T} + C$ en deze aldus gevonden vergelijkingen twee aan twee te combineeren, werd Q_1 voor de reactie



$$PbS + 7\, PbSO_4 = 4\, PbO \,.\, PbSO_4 + 4\, SO_2 + 4\, Q_1$$

berekend en als gemiddelde waarde gevonden — 38390 cal.

Dezelfde bewerking toepassend op de p-T waarden van tabel 2, vonden wij als gemiddelde waarde van Q_2 voor de reactie:



$$3\, PbS + 2\, PbO.PbSO_4 = 7\, Pb + 5\, SO_2 + 5\, Q_2 \text{ -- } 54324 \text{ cal.}$$

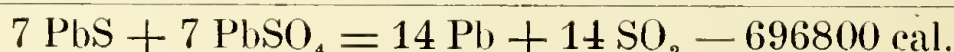
Ter contrôle van deze getallen elimineeren wij de onbekende vormingswarmte van het basisch sulfaat uit deze vergelijkingen:



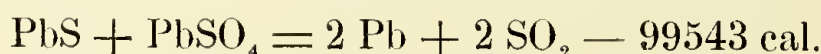
$$PbS + 7\, PbSO_4 = 4\, PbO \,.\, PbSO_4 + 4\, SO_2 - 4 \times 38390 \text{ cal.}$$



$$6\, PbS + 4\, PbO \,.\, PbSO_4 = 14\, Pb + 10\, SO_2 - 10 \times 54324 \text{ cal.}$$

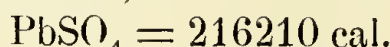


$$7\, PbS + 7\, PbSO_4 = 14\, Pb + 14\, SO_2 - 696800 \text{ cal.}$$

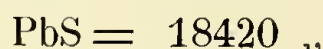


$$PbS + PbSO_4 = 2\, Pb + 2\, SO_2 - 99543 \text{ cal.}$$

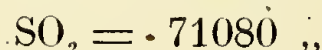
Uit de moleculairwarmten [1])



$$PbSO_4 = 216210 \text{ cal.}$$



$$PbS = 18420 \text{ „}$$



$$SO_2 = 71080 \text{ „}$$

wordt voor bovenstaande reactie berekend — 92470 cal.

De overeenstemming is dragelijk.

Delft.

Anorg. en phys. chem. Laboratorium der Technische Hoogeschool.

[1]) LANDOLT. BÖRNSTEIN, Phys. Chem. Tabelle 1912, 870 en 853.

Scheikunde. — De Heer HAGA biedt eene mededeeling aan van den Heer F. M. JAEGER: „*Onderzoekingen over de Temperatuurkoëfficienten der vrije Oppervlakte-energie van Vloeistoffen, in het Temperatuurgebied van* — 80° *tot* 1650° *C.:* **VII.** *De Specifieke Oppervlakte-energie van de gesmolten Halogeniden der Alkali-metalen.*"

(Mede aangeboden door den Heer ERNST COHEN).

§ **1.** Ofschoon oorspronkelijk het voornemen bestond, om de waarnemingen betreffende de temperatuurkoëfficienten der vrije oppervlakte-energie van gesmolten metaalzouten tegelijkertijd te publiceeren met de bepalingen van het specifiek gewicht der onderzochte smeltmassa's, en aldus terstond de volledige gegevens te leveren voor de berekening van de temperatuurkoëfficienten der *molekulaire* oppervlakte-energie, — schijnt het met het oog op de bijzondere tijdsomstandigheden gewenscht, om reeds thans over te gaan tot de publikatie der tot dusverre verkregen resultaten, welke nl. betrekking hebben op de verandering van de *specifieke* oppervlakte-energie dier zouten met de temperatuur. Bij de bestaande onzekerheid omtrent het tijdstip, waarop in de toekomst de thans noodzakelijkerwijze uitgestelde laboratorium-arbeid, welke nog ter bepaling van de specifieke gewichten der gesmolten zouten bij eene reeks van tempeturen noodig is, weder zal kunnen opgevat worden, is het wellicht aan te bevelen, de verkregen waarden voor de vrije oppervlakte-energie van een veertigtal metaalzouten, nu reeds mede te deelen en op enkele algemeenheden daarbij de aandacht te vestigen.

§ **2.** In dit verband is 't ook misschien niet van belang ontbloot, om kortelijks hier nog iets mede te deelen omtrent de wijze, waarop wij onze oorspronkelijke proefnemingen, om tot 't gewenschte doel te geraken met behulp der kapillaire *stijghoogte*-methode, hebben ingericht, — al moesten deze pogingen om alreeds vermelde [1]) redenen dan ook ten slotte worden opgegeven. Voor eventueele latere proeven in deze richting kunnen die opmerkingen allicht van nut zijn.

Oorspronkelijk bevond zich het te onderzoeken zout in wijde, met ronden bodem voorziene buizen uit moeilijk smeltbaar *Jena*-glas; deze buizen werden in een bad van gesmolten kalium-, en natriumnitraat verhit, hetzij met behulp van gasvlammen, hetzij door den elektrischen stroom. Het zoutmengsel bevond zich in een ijzeren, met asbest bekleeden cylinder, in welks wand twee diametraal tegenover elkaar liggende smalle vensters aangebracht waren, welke door tusschen ijzeren, met asbest bedekte raampjes ingeklemde spiegelglasplaten waren gesloten. Deze vensters dienden, om daardoor met

[1]) F. M. JAEGER, Deze Verslagen, p. 332. (1914).

behulp van een kijker de noodige waarnemingen te verrichten, en op eene schaalverdeeling de stijghoogte in de gebezigde hardglazen kapillairen af te lezen. De vloeistof in het bad werd voortdurend geroerd, terwijl eene inrichting was aangebracht, waardoor de hinderlijke strooming der verwarmde lucht vóór de vensters, zooveel mogelijk ontgaan werd.

Bij deze proefnemingen bleek het nu al spoedig, dat de in de glazen buizen gesmolten, en daarna bij afkoeling weer gestolde zoutmassa, in de meeste gevallen de buizen deed springen, of wel, dat deze althans bij hernieuwde verwarming in vele gevallen toch onbruikbaar werden, zoodat eene hernieuwing der hardglazen buizen na elk experiment noodig werd.

Daarom werd na eenige pogingen de buis tenslotte als volgt ingericht. *AB* (fig. 1) is eene buis uit moeilijk smeltbaar *Jena*-glas vervaardigd, welke buis bij *a* eene konische vernauwing, en voorts de zijbuis *e* met kraan *d* bezit; de wijde buis kan door een ingeslepen glazen stolp *h*, met kraan *C* voorzien, van boven gesloten worden. Dicht boven den ronden bodem van de buis *B* is eene kleine platina-kroes *T* (inhoud: ca. 1 ccm.) tusschen drie dikke, aangesmolten, horizontaal geplaatste platina-draden opgehangen; deze ophangdraden kunnen òf in den glaswand ingesmolten worden, òf aan een platina-ring bevestigd zijn, welke op drie indeukingen van den glaswand horizontaal steunen kan. Wanneer men de buis *B* in dit laatste geval dan bijv. tevens uit *twee* stukken vervaardigt, die bijv. even onder *e* met behulp van een wijd slijpstuk op elkaar sluiten, dan kan men in 't laatst bedoelde geval den ring met kroes eventueel gemakkelijk uit de buis nemen, en na alle deelen van 't apparaatje zoo noodig gereinigd te hebben, 't geheel weer in korten tijd in elkaar zetten. In elk geval echter moet de kroes *T* zoo centrisch mogelijk in de buis bevestigd zijn. De vernauwing bij *a* is konisch uitge-

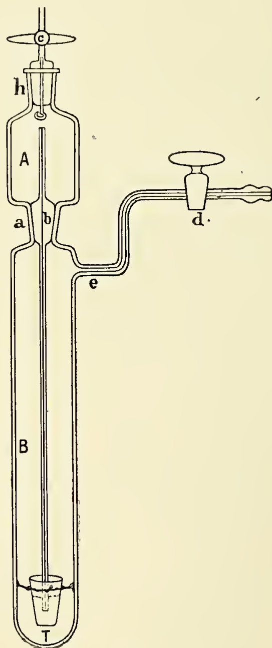


Fig. 1.

slepen; daarin past precies de eveneens konisch afgeslepen verdikking b van de eveneens uit hardglas vervaardigde kapillaire buis, welke aldus den in fig. 1 afgebeelden vorm heeft, en die op zoodanige lengte is afgesneden, dat zij eenerzijds van boven gemakkelijk door de opening bij h heen met eene pincette aangevat kan worden, anderzijds tot even boven den bodem van T reikt, wanneer b juist in de vernauwing a past. Het verdikte deel b is van buiten voorzien van twee uiterst fijne overlangsche insnijdingen, welke derhalve als kapillaire verbindingskanaaltjes tusschen de ruimten A en B fungeeren.

Men vult nu met behulp van een langen trechter, de kroes T met eene genoegzame hoeveelheid van het te onderzoeken, fijngewreven en droge zout, brengt AB in 't nitraatbad, en laat, zoodra alles in T gesmolten is, de zorgvuldig gereinigde kapillaire buis *langzaam* in 't apparaatje zakken, totdat b juist in den hals a sluit; de vloeistof stijgt dan reeds dadelijk in de kapillaire buis op. Men sluit nu de kranen C en d, na de buis AB in het bad zóó geplaatst te hebben, dat de kapillaire buis juist vertikaal staat, wat men door vergelijking met een schietlood gemakkelijk controleeren kan. Zuigt men nu door C de lucht uit A weg, dan kan men, daar door de kanaaltjes b ('t drukverschil in A en B) slechts langzaam vereffend wordt, de vloeistof in de kapillaire buis doen stijgen, en aldus trachten, om een bevochtigen der glaswanden te bewerken, alsmede om de eventueel ingesloten luchtblaasjes te verwijderen; de verdere stijging in de kapillaire buis kan op elk oogenblik met behulp van kraan d worden tegengehouden. Omgekeerd kan men door zuiging bij d, desgewenscht lucht door de kapillaire buis heen in de smelt brengen, en de vloeistof uit de kapillaire buis verwijderen; eventueel kan men ook de lucht in AB eerst door eene neutrale atmosfeer, b.v. van stikstof of van een ander gas, vervangen. Is de proef afgeloopen, dan verwijdert men eerst de kapillaire buis b; de smeltmassa stolt dan vervolgens in T, en deze stolling kan dus geen breuk van den glaswand meer tengevolge hebben, zoodat men deze proefnemingen met één apparaatje meermalen kan herhalen.

§ 3. Ofschoon deze wijze van arbeiden nu in principe voor dergelijke gevallen wel aan te bevelen is, zoo bleken toch de experimenteele moeilijkheden van geenszins te onderschatten aard te zijn. Een der grootste bezwaren blijkt nl. in de verwijdering van de zeer kleine luchtbelletjes te bestaan, welke, ook ondanks de uiterste voorzorgen, bij 't opstijgen der smelt in de kapillaire buis altijd meegevoerd worden, en de vloeistofzuil daarin als 't ware als in vele stukken gebroken doen schijnen. Het is buitengewoon moeilijk om

zulke eventueel meegesleepte luchtbelletjes weer te verwijderen, óók wanneer men op de straks gezegde wijze de vloeistof in de kapillaire buis meermalen achtereen laat stijgen en weer dalen. Bijkans onmogelijk wordt dit, wanneer bovendien de wand van de kapillaire buis door het gesmolten zout wordt aangetast, en deze dus min of meer ruw wordt: de luchtbellen blijven dan hardnekkig in het nauwe kanaal opgesloten.

De mikroskopische contrôle der kapillaire buizen bewees, dat de glaswand wel bijna altijd min of meer wordt aangegrepen; en dit feit is, gelijk vroeger reeds meegedeeld werd, dan ook in verband met de zeer hinderlijke storing door de ingedrongen luchtbelletjes, alsmede de moeilijkheid, om de juiste ligging van het vloeistof-oppervlak in *T'* te bepalen, wel de voornaamste reden, waarom deze proeven tenslotte werden gestaakt. In enkele gevallen, bijv. met 't natriumchromaat, werden redelijke resultaten bereikt; maar met de lithiumzouten bijv., die den glaswand steeds sterk aangrijpen, en evenzoo met 't zilvernitraat, konden uit den aard der zaak alleen zéer onbetrouwbare gegevens gewonnen worden. Ook bleek 't moeilijk te zijn, om de kapillaire buis over hare geheele lengte overal op dezelfde temperatuur te houden; men kan zich daarvan spoedig overtuigen, door op verschillende hoogte aangebrachte, kleine thermometertjes.

§ **4**. Op grond van deze ervaringen, hebben wij dan ook de hier besproken methode, gelijk reeds vroeger vermeld werd, geheel en al laten varen. Alle in het volgende medegedeelde gegevens zijn volgens de vroeger uitvoerig beschreven arbeidswijze gewonnen [1]), en wel met behulp van in zuiversten toestand verkregene metaalzouten. Voor de details dezer proefnemingen, kan naar mededeeling N°. I dezer reeks verwezen worden. Alle temperaturen zijn uitgedrukt in de schaal van den stikstofgasthermometer.

§ **5**. *Metingen aan de gesmolten halogeenzouten der alkali-metalen.*

Deze reeks omvat de volgende zouten: De *Fluoriden* en *Chloriden* van *Lithium*, *Natrium*, *Kalium*, *Rubidium* en *Caesium*, en de *Bromiden* en *Jodiden* van *Natrium*, *Kalium*, *Rubidium* en *Caesium*. De bereiding van het bromide en jodide van 't lithium, leverde tot dusverre geene genoegzaam zuivere produkten, wegens de intredende hydrolyse bij de verhitting der waterhoudende zouten.

Bij de berekening zijn voor de uitzetting van de platinarhodium-kapillair de uitzettingskoëfficienten genomen, welke in het gasthermometer-onderzoek van Day en Sosmair gepubliceerd zijn. (Zie: F. M. Jaeger, Anleitung etc. (1913). Tabel IX, S. 143).

[1]) F. M. Jaeger, loco cit. 335—348.

I.

Lithiumfluoride: *LiF*.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking *H*		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
868°.5	7.098	9463	249.5
897.6	7.021	9360	248.0
944	6.890	9186	242.3
984.6	6.770	9026	238.3
1029.4	6.634	8844	233.5
1065	6.525	8699	229.8
1116.5	6.323	8430	222.7
1155.5	6.170	8226	217.4
1208	5.976	7967	210.6
1270	5.700	7599	201.1

Molekuulgewicht: **25.94.** Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM. bij 19° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 840° C.; bij 1150° verdampt het al vrij snel, boven 1270° te snel om de metingen voort te zetten. De dampen reageeren alkalisch.

II.

Lithiumchloride: *LiCl*.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking *H*		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
611°	3.928	5237	137.8
640	3.859	5145	135.4
680	3.786	5047	132.9
734.5	3.668	4890	128.8
775.5	3.580	4773	125.8
813.7	3.504	4672	123.2
860.1	3.410	4546	119.9
914.8	3.300	4400	116.1
967.8	3.199	4265	112.6
1021.9	3.082	4109	108.5
1074.6	2.976	3968	104.8

Molekuulgewicht: **42.4.** Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM. bij 19° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 608° C.; bij 960° begint het merkbaar te verdampen, en boven 1080° zóó snel, dat metingen bijna onmogelijk worden. Het sublimaat reageert zwak alkalisch.

III.

Natriumfluoride: *NaF.*

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes.	
1010°	5.685	7579	199.5
1052.8	5.570	7426	195.5
1097	5.445	7259	191.2
1146.7	5.290	7053	185.8
1189	5.136	6847	180.5
1234	5.019	6691	176.4
1263.2	4.922	6562	173.1
1313	4.761	6347	167.5
1357.3	4.628	6170	162.9
1405.3	4.480	5973	157.8
1456.4	4.330	5773	152.5
1497	4.220	5626	148.7
1546	4.070	5426	143.5

Molekuulgewicht **42.0**. Straal van de kapillaire buis: 0.05223 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij ca. 990° C. Bij 1360° C. begint het merkbaar te verdampen, bij 1450° geschiedt dit zeer snel.

IV.

Natriumchloride: *NaCl.*

Temperatuur in ° C.	Maximale drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes.	
802.6°	3.580	4772.9	113.8
810.5	3.572	4762.2	113.5
820.8	3.552	4735.5	112.9
832	3.520	4692.9	111.9
859	3.457	4608.9	109.9
883.2	3.401	4534.3	108.2
907.5	3.345	4459.7	106.4
930.6	3.285	4379.7	104.5
960.5	3.227	4302.3	102.7
995.5	3.132	4175.6	99.7
1037	3.047	4062.3	97.0
1080	2.951	3934.3	94.0
1122.3	2.864	3818.3	91.3
1171.8	2.761	3681.0	88.0

Molekuulgewicht: **58.46**. Straal van de kapillaire buis: 0.04736 cM. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zuivere zout smelt bij 801° C., bij 1080° verdampt het reeds sterk, bij 1150° C. zeer snel. Tusschen 801° en 859° C. is de koëff. van μ cirka **0.57** Erg.; hij schijnt met de temp. te stijgen. De smeltmassa reageert later sterk alkalisch.

V.

Natriumbromide: *NaBr*.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0 C.	in Dynes	
760°.9	3.011	4015	105.8
809.5	2.928	3904	102.9
851.9	2.834	3778	99.6
896.8	2.737	3649	96.2
941.5	2.640	3520	92.9
984.5	2.556	3408	90.0
1029.4	2.449	3265	86.2
1073.5	2.384	3178	84.0
1116	2 302	3069	81.1
1165.7	2.214	2952	78.0

Molekuulgewicht: **102.92.** Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM. bij 19° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout, dat bij 768° C. smelt, begint bij 1000° sterk te verdampen, waarbij ook vrij broom ontstaat; het sublimaat reageert alkalisch.

VI.

Natriumjodide: *NaJ*.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
705°.5	2.438	3250	85.6
746	2.388	3184	83.9
815.5	2.291	3054	80.5
860.7	2.209	2945	77.6

Molekuulgewicht: **149.92.** Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM. bij 19° C.
Indompelingsdiepte: 0.1—0.2 mM.

Het zout, dat bij ca. 660° C. smelt, verdampt al spoedig in sterke mate; waarbij o.a. jodium vrij komt. Het sublimaat reageert alkalisch.

VII.

Kaliumfluoride: *KF*.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0 C.	in Dynes.	
912°.7	4.123	5497	138.4
961.5	4.024	5365	135.2
1015	3.898	5197	131.0
1062	3.790	5053	127.4
1097	3 701	4934	124.5
1146.5	3.564	4752	119.9
1185	3.450	4600	116.1
1234	3.336	4448	112.3
1275	3.225	4300	108.6
1310	3.116	4154	104.9

Molekuulgewicht: **58.1**. Straal van de kapillaire buis: 0.05002 cM. bij 18° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 860° C. Bij 1140° C. begint het in merkbare mate te sublimeeren; bij 1180° C. verdampt het sterk, onder uitstooting van zuur reageerende dampen.

VIII.

Kaliumchloride: *KCl*.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes.	
799°.5	3.015	4019	95.8
827.1	2.957	3942	94.0
861.5	2.873	3830	91.3
885.1	2.819	3758	89.7
908.5	2.768	3690	88.0
941	2.697	3595	85.8
986	2.582	3442	82.2
1029	2.484	3311	79.1
1054	2.425	3233	77.2
1087.5	2.361	3147	75.2
1103.6	2.313	3083	73.7
1125	2.275	3033	72.5
1167	2.182	2909	69.6

Molekuulgewicht: **74.56**. Straal van de kapillaire buis: 0.04736 cM. bij 15° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

De verbinding stolde, na 4-urig smelten, bij 768° C. Bij 980° verdampt 't zout reeds sterk, bij 1160° zéér snel; de dampen reageeren, evenals bij 't *NaCl*, zuur, terwijl de gestolde massa in water gebracht, alkalische reaktie vertoont. Door deze ontleding daalt de waarde van den maximaaldruk bij herhaling der proeven steeds meer, als 't zout boven 1100° is verhit geweest.

IX.

Kaliumbromide: *KBr*.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
775°	2.702	3602	85.7
798	2.642	3522	83.8
826	2.585	3446	82.0
859	2.504	3338	79.5
886.5	2.450	3266	77.8
920	2.376	3167	75.4

Molekuulgewicht: **119.02.** Straal van de kapillaire buis: 0.04728 cM. bij 15° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 734° C. Bij 825° C. reeds is eene afsplitsing van broomwaterstof en bromium bemerkbaar; bij 940° C. verdampt het zout en ontleedt zich al zóó sterk, dat verdere metingen nutteloos schenen te zijn.

X.

Kaliumjodide: *KJ*.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
737°	2.372	3162	75.2
764	2.274	3031	72.1
812	2.183	2910	69.2
866	2.106	2807	66.8
873	2.097	2795	66.5

Molekuulgewicht: **165.96.** Straal van de kapillaire buis: 0.04728 cM. bij 15° C.
Indompelingsdiepte: 0.1—0.2 mM.

Het zout smelt bij 681.°5 C. Reeds bij 750° C. verdampt het vrij snel, bij 900° zeer sterk onder afsplitsing van jodium; de metingen hebben voor nòg hoogere temperaturen weinig beteekenis meer.

XI.

Rubidiumfluoride: *RbF*.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking *H*		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
802°.6	3.630	4839	127.2
847.2	3.461	4614	121.3
886.8	3.327	4436	116.7
936	3.220	4293	113.0
985.6	3.102	4136	108.9
1036.7	2.997	3996	105.2
1085.4	2.910	3879	102.2

Molekuulgewicht: **104.45.** Straal van de kapillaire buis: 0.05223 cM. bij 19° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 765° C. Bij 1000 C. begint het merkbaar te verdampen.

XII.

Rubidiumchloride: *RbCl*.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking *H*		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
750°	2.732	3642	95.7
769.7	2.689	3585	94.2
828.2	2.540	3386	89.0
880	2.410	3213	84.5
922.7	2.313	3084	81.1
933	2.278	3037	79.9
961.5	2.205	2940	77.3
994	2.130	2840	74.7
1036.6	2.030	2706	71.3
1088.5	1.900	2533	66.7
1150	1.749	2332	61.4

Molekuulgewicht: **120.91.** Straal van de kapillaire buis: 0.05223 cM. bij 19° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 720° C.; bij 950° C. begint het reeds duidelijk te sublimeeren. De analyse gaf: 29.25 % *Cl* en 70.75 % *Rb*; 't zout is derhalve zeer zuiver.

XIII.

Rubidiumbromide: *RbBr*.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking *H*		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
729°.2	2.504	3338	87.7
779	2.401	3201	84.1
831	2.301	3068	80.7
884.3	2.200	2933	77.2
943.5	2.084	2778	73.1
985.7	2.000	2666	70.2
1041	1.900	2533	66.7
1121	1.724	2298	60.6

Molekuulgewicht: **165.37**. Straal van de kapillaire buis: 0.05223 cM. bij 19° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij ca. 685° C.; reeds bij 940° sublimeert het duidelijk, terwijl broomwaterstof en bromium vrij worden.

XIV.

Rubidiumjodide: *RbJ*.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking *H*		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
673°.4	2.268	3024	79.4
721.8	2.165	2886	75.8
771.5	2.061	2748	72.2
822	1.956	2607	68.5
869	1.857	2476	65.1
918	1.758	2344	61.6
968	1.663	2217	58.3
1016	1.578	2104	55.4

Molekuulgewicht: **212.37**. Straal van de kapillaire buis: 0.05223 cM. bij 19° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 642° C. Bij 900° verdampt 't reeds merkbaar, bij 1000° zóó snel, dat de metingen ten zeerste bemoeilijkt worden.

XV.

Caesiumfluoride: *CsF*.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking *H*		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
722°.5	3.116	4154	104.5
768.7	3.011	4014	101.0
825.6	2.872	3829	96.4
877.3	2.748	3664	92.3
929.7	2.624	3498	88.1
985	2.510	3346	84.3
1042	2.418	3224	81.3
1100	2.346	3128	78.9

Molekuulgewicht: **151.81**. Straal van de kapillaire buis: 0.05002 cM. bij 18° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 692° C. Bij 990° C. begint het merkbaar te verdampen.

XVI.

Caesiumchloride: *CsCl*.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking *H*		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
663°.7	2.660	3546	89.2
717	2.560	3413	85.9
771	2.440	3253	81.9
829.6	2.315	3086	77.7
881	2.193	2924	73.7
934.2	2.075	2766	69.7
979	1.975	2633	66.4
1034.7	1.833	2444	61.6
1080	1.673	2230	56.3

Molekuulgewicht: **168.27**. Straal van de kapillaire buis: 0.005002 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 632° C. Bij 925° begint het te sublimeeren; bij 1000° C. is de verdamping reeds zeer aanzienlijk.

XVII.

Caesiumbromide: *CsBr.*

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking *H* in mM. kwik-zilver van 0° C.	Maximale Drukking *H* in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
657°.7	2.439	3252	81.8
693.6	2.351	3134	78.9
752.5	2.231	2974	74.9
807.5	2.132	2842	71.6
858.3	2.040	2720	68.5
915.8	1.950	2600	65.5
970.6	1.865	2486	62.7

Molekuulgewicht: **212.73.** Straal van de kapillaire buis: 0.05002 cM. bij 18° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 631° C. Reeds bij 900° C. is de vluchtigheid zóó groot, dat de metingen daardoor zeer bemoeilijkt worden.

XVIII.

Caesiumjodide: *CsJ.*

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking *H* in mM. kwik-zilver van 0° C.	Maximale Drukking *H* in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
653°.6	2.178	2904	73.1
713	2.050	2733	68.8
768.2	1.955	2606	65.7
821.4	1.860	2480	62.5
879	1.762	2349	59.2
926	1.684	2245	56.6
980	1.600	2134	53.8
1030	1.520	2026	51.1

Molekuulgewicht: **259.73.** Straal van de kapillaire buis: 0.05002 cM. bij 18° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 620° C. Het begint bij 825° C. merkbaar te sublimeeren.

§ **6.** *De Temperatuurkoëfficienten van de Specifieke Oppervlakte-energie der Alkali-halogeniden.*

In den loop dezer metingen bleek het, dat de vorm van de kromme lijnen, welke de afhankelijkheid van χ en t weergeven, bij de meeste der onderzochte zouten veel dichter tot die van rechte lijnen nadert, dan zulks bij de tot dusverre onderzochte organische vloeistoffen het geval was. Toch dient opgemerkt te worden, dat ook hier de χ-t-lijnen duidelijk tot elk der drie vroeger genoemde typen behooren kunnen, terwijl bij intredende dissociatie evenals vroeger, een versneld ombuigen der krommen naar de temperatuur-as heen, kon worden gekonstateerd. Wegens de veel kleinere waarden der temperatuurkoëfficienten echter, valt de afwijking dezer lijnen van rechte, in de figuren veel minder in het oog. Zoo bleek dan ook, dat bij een dertigtal der cirka veertig hier en elders onderzochte zouten, de afhankelijkheid van χ en t met voldoende nauwkeurigheid door lineaire betrekkingen kan worden weergegeven, terwijl voor de overige gevallen meestal eene kwadratische betrekking met drie konstanten daartoe op vrij bevredigende wijze in staat was.

Wanneer t_s de *smelttemperatuur* van het zout is, dan is χ_t voor eenige temperatuur t *boven* 't smeltpunt gelegen, te berekenen uit eene vergelijking van den vorm: $\chi_t = a - b\,(t - t_s) + c\,(t - t_s)^2$, waarin a de waarde van χ bij het smeltpunt voorstelt.

In het volgende zijn nu de bij elkaar behoorende waarden van t_s, a, b en c voor elk zout aangegeven:

Formule van het Zout.	t_s in ° C.	a	b	c
LiF	840°	255.2	0.126	0
LiCl	608	140.2	0.076	0
NaF	990	201.6	0.106	0
NaCl	801	114.1	0.071	0
NaBr	768	106.5	0.069	0
NaJ	660	88.2	0.053	0
KF	858	143.2	0.087	0
KCl	780	97.4	0.072	0
KBr	734	88.8	0.070	0
KJ	681	78.3	0.064	0
RbF	765	132.0	0.131	0.00012
RbCl	720	98.3	0.086	0
RbBr	685	90.7	0.069	0
RbJ	642	80.3	0.065	0
CsF	692	107.1	0.088	0.00004
CsCl	646	91.3	0.077	0
CsBr	631	83.6	0.063	0
CsJ	620	91.6	0.056	0

Specifieke Oppervlakte-
Energie in Erg per cM².

250
240
230
220
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80

Lithiumfluoride
Natriumfluoride
Kaliumfluoride
Rubidiumfluoride
Caesiumfluoride

700° 750° 800° 850° 900° 950° 1000° 1050° 1100° 1150° 1200° 1250° 1300° 1350° 1400° 1450° 1500° 1550° Temperatuur

Fig. 2.

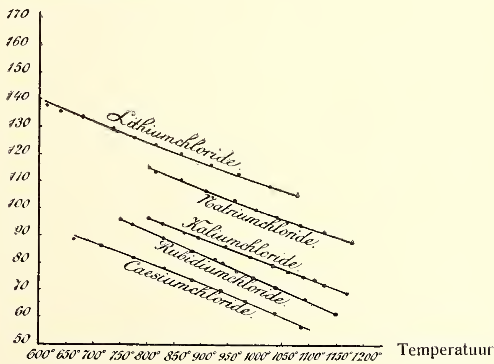


Fig. 3.

Specifieke Oppervlakte-Energie
in Erg per cM².

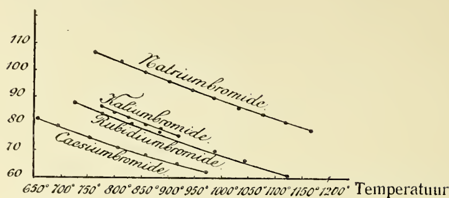


Fig. 4.

Specifieke Oppervlakte-
Energie in Erg per cM².

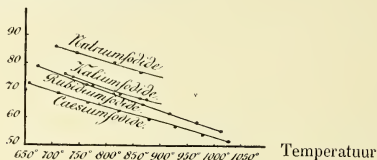


Fig. 5.

Voor 't *LiF* gelden de gegeven waarden slechts tot 1250° C., aangezien daar boven eene vervluchtiging van Li_2O optreedt.

§ 7. Uit deze getallen is vooreerst af te leiden, dat in het algemeen de temperatuur-koëfficienten der specifieke oppervlakte-energie χ van deze zouten, *kleiner* zijn dan voor de meeste organische vloeistoffen. Terwijl toch in de laatste gevallen die waarden tusschen 0.09 en 0.13 slingeren, zooals de volgende voorbeelden mogen bewijzen:

Azijnzuur: 0.118.	*Guajacol*: 0.117.
Benzol: 0.136.	*Resorcine-Dimethylaether*: 0.105.
Malonzure Diaethylester: 0.102	*Hydrichinon-Dimethylaether*: 0.109.
Anisol: 0.114.	*Pyridine*: 0.125.
Phenetol: 0.102.	*α-Picoline*: 0.128.
Anethol: 0.094.	*Chinoline*: 0.104.

zijn de waarden *b* voor deze zouten gelegen tusschen 0,05 en 0,09, — dus ongeveer van de orde van den koëfficient voor b.v. den *aethylalkohol*: 0,086; terwijl alleen bij enkele fluoriden waarden voor *b* gevonden worden (*LiF*: 0,126; *RbF*: 0,131; *NaF*: 0,106), welke met die der organische vloeistoffen overeenkomen. In aanmerking genomen de zeer veel hoogere waarnemingstemperaturen in 't geval der metaalzouten, kan echter in dit opzicht nauwelijks

van een principieel verschil in het gedrag van deze vloeistoffen en van de organische derivaten gesproken worden; daarentegen zijn in verband met die hoogere temperaturen toch de *enorm hooge absolute waarden van* χ bij deze zouten, welke tot meer dan driemalen die van het *water* kunnen bedragen, sterk in het oog loopend. In verband met 't bovenstaande, laat zich voorts algemeen zeggen:

1. *De temperatuurkoëfficient* b *van de specifieke oppervlakte-energie wordt bij de vier halogeniden van hetzelfde alkalimetaal, met stijgend atoomgewicht van het halogeen gradueel kleiner*; deze regel gaat in alle hier onderzochte gevallen streng op.

Wat de absolute waarden χ_t bij deze zouten betreft, zoo kan bovendien op de volgende algemeene regels nog de aandacht gevestigd worden:

2. *Bij dezelfde temperatuur t neemt voor een zelfde halogenide der vier alkalimetalen, de waarde van* χ_t *gradueel af met stijgend atoomgewicht van het alkali-metaal.*

3. *Bij dezelfde temperatuur t neemt voor de vier halogeniden van een zelfde alkalimetaal, de waarde* χ_t *gradueel af met stijgend atoomgewicht van het halogeen.*

Deze betrekkingen zijn echter blijkbaar *niet* van eenvoudig *additief* karakter.

In 't algemeen wijken de *Li*-verbindingen meer van die der overige alkali-metalen af, dan deze onder elkaar; de *K*-, *Rb*-, en *Cs*-verbindingen staan dichter bij elkaar, dan elk dezer bij de overeenkomstige *Na*-zouten, terwijl van de drie eerstgenoemde metalen de *K*-, en *Rb*-verbindingen de nauwste analogieën vertoonen.

Groningen, Augustus 1914. *Anorganisch-Chemisch Laboratorium der Rijks Universiteit.*

Scheikunde. — De Heer H. Haga biedt eene mededeeling aan van den Heer F. M. Jaeger: „*Onderzoekingen over de Temperatuurkoëfficienten der vrije Oppervlakte-energie van Vloeistoffen in het Temperatuurgebied van* — 80° *tot* 1650° *C.* **VIII.** *De Specifieke Oppervlakte-energie van enkele Zouten der Alkalimetalen.*

(Mede aangeboden door den Heer Ernst Cohen).

§ **1.** Als voortzetting van de in de vorige mededeeling gepubliceerde gegevens, welke betrekking hadden op de *halogeniden* der alkalimetalen, worden hier de resultaten der metingen vermeld, die aan

eene reeks van andere zouten der alkali-metalen verricht zijn. Deze reeks omvat de volgende termen:

De *Sulfaten* van *Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium* en *Caesium*; de *Nitraten* van *Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium* en *Caesium;* de *Metaboraten* van *Lithium, Natrium* en *Kalium*; en de *Molybdaten, Wolframaten* en *Metafosfaten* van *Natrium* en *Kalium.*

Behalve het rubidiumsulfaat, dat een weinig kaliumsulfaat bleek te bevatten, waren alle deze zouten zuiver; de sulfaten, molybdaten en wolframaten waren dezelfde, die voor de ijking onzer thermo-elementen meestal dienst doen, en hetzelfde geldt voor het lithiummetaboraat. Overigens kan omtrent de wijze van meting, enz. naar de voorgaande mededeeling verwezen worden.

§ **2.**

I.

Lithiumsulfaat: Li_2SO_4.

Temperatuur in ° C. (gecorr. op G. Th.).	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
860°	6.361	8481	223.8
873.5	6.342	8455	223.1
897	6.303	8403	221.8
923	6.256	8341	220.2
962.5	6.169	8224	217.4
976.8	6.146	8194	216.4
1001.2	6.099	8132	214.8
1038.5	6.027	8035	212.3
1057	5.987	7982	211.0
1074	5.953	7936	209.8
1089.5	5.923	7897	208.8
1112	5.879	7838	207.3
1156.5	5.791	7720	204.2
1167.5	5.766	7687	203.4
1183.5	5.737	7649	202.4
1192.2	5.718	7624	201.8
1214	5.675	7566	200.3

Molekuulgewicht: **109.94.** Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM. bij 16° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het smeltpunt is: 852° C.; het zout is tot vrij hooge temperaturen stabiel.

II.

Natriumsulfaat: Na_2SO_4.			
Temperatuur in ° C. (gecorr. op G. Th.).	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
900°	6.285	8379	194.8
945	6.247	8329	189.3
990	6.209	8278	188.2
1032	6.149	8198	186.5
1077	6.088	8116	184.7

Molekuulgewicht: **142.07**. Straal van de kapillaire buis: 0.04512 cM. bij 16° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smolt bij 884° C. De smelt vertoont in water eene duidelijke alkalische reaktie, als t boven 1100° C. is geweest.

III.

Kaliumsulfaat: K_2SO_4.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
1070°.2	4.080	5439	143.7
1103	4.048	5397	142.6
1145	3.989	5318	140.6
1199	3.878	5171	136.7
1247	3.762	5016	132.7
1305.5	3.651	4868	128.8
1347	3.578	4770	126.2
1371.5	3.529	4705	124.6
1400	3.468	4623	122.4
1439.5	3.393	4523	119.8
1462.5	3.344	4458	118.1
1490.4	3.286	4381	116.1
1530.3	3.228	4304	114.1
1586	3.130	4173	110.7
1656	3.020	4026	106.8

Molekuulgewicht: **174.27**. Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM. bij 19° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 1074° C., en dissocieert tot 1550° C. niet merkbaar.

IV.

Rubidiumsulfaat: Rb_2SO_4.

Temperatuur in ° C. (gecorr. op G. Th.).	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
1086°	3.760	5013	132.5
1112	3.681	4907	129.7
1144.7	3.611	4814	127.3
1195	3.520	4693	124.2
1234.5	3.452	4602	121.8
1289	3.368	4490	118.9
1343.8	3.286	4381	116.0
1396.8	3.223	4297	113.8
1414.6	3.200	4267	113.1
1482	3.138	4183	110.9
1545	3.079	4105	108.9

Molekuulgewicht: **266.97.** Straal van de kapillaire buis: 0.0524 cM. bij 18° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij ca. 1055° C. Eerst bij ca. 1400° C. begint het sneller te verdampen en sublimeert tegen de koudere deelen van het apparaat. Het is blijkbaar met K_2SO_4 verontreinigd: de analyse gaf 37,45 % SO_4 en 62,56 % *Rb*, in plaats van 36 % SO_4 en 64 % *Rb*.

V.

Caesiumsulfaat: Cs_2SO_4.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
1036°	3.170	4226	111.3
1063	3.080	4106	108.2
1105	2.988	3984	105.0
1165	2.869	3825	100.8
1221	2.764	3685	97.3
1274.5	2.691	3588	94.7
1331.4	2.607	3476	91.7
1372	2.552	3402	89.8
1423	2.482	3309	87.4
1470	2.427	3236	85.5
1530	2.354	3138	83.0

Molekuulgewicht: **361.69.** Straal van de kapillaire buis: 0.05223 cM. bij 18° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij ca. 1015° C. Bij 1325° C. begint het reeds in merkbare mate te vervluchtigen; bij 1440° C. zeer snel, en bij nog hoogere temperaturen in zeer storende mate.

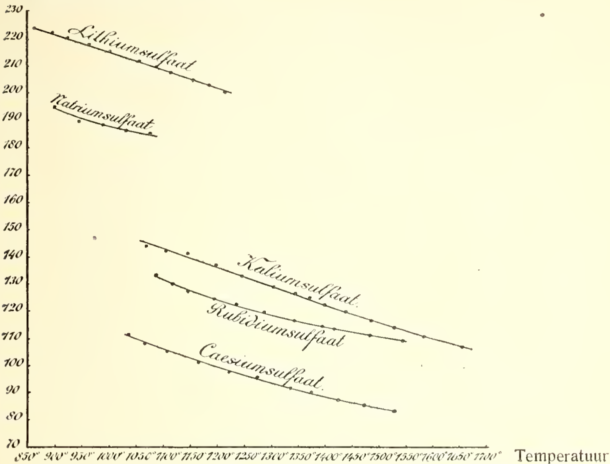


Fig. 1.

VI.

Lithiumnitraat: $LiNO_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlaktespanning χ in Erg. per cM².
358°.5	3.334	4445	111.5
403	3.260	4347	109.1
418.2	3.240	4320	108.4
445.3	3.169	4225	106.0
492.5	3.069	4092	102.3
555.3	2.956	3941	99.0
609.4	2.872	3829	96.2

Molekuulgewicht: 68.95. Straal van de kapillaire buis: 0.05002 cM. bij 18° C.
Indompelingsdiepte; 0.1 mM.

Het zout smelt bij 254° C.; de smelt is uiterst bewegelijk. De waarden van χ zijn merkwaardigerwijze *lager* dan die voor 't *Na*-zout. Bij 600° begint eene afsplitsing van nitreuze dampen en zuurstof.

VII.

Natriumnitraat: $NaNO_3$.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
321°.5	3.580	4773	119.7
355	3.534	4711	118.1
396.5	3.466	4621	115.9
426.5	3.412	4549	114.2
465.7	3.341	4454	111.8
513.1	3.253	4337	108.9
559	3.162	4216	105.9
601.6	3.086	4114	103.4
656.3	2.966	3954	99.4
693	2.889.	3852	96.8
738.2	2.793	3723	93.7

Molekuulgewicht: **85.01**. Straal van de kapillaire buis: 0 05002 cM. bij 18° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 312° C. Bij 700° begint het reeds nitreuze dampen en zuurstof af te geven; de smeltmassa reageert in water later sterk alkalisch.

VIII.

Kaliumnitraat: KNO_3.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
380°	3.300	4400	110.4
436	3.168	4223	106.0
480.1	3.073	4097	102.8
534.3	2.942	3923	98.5
578	2.841	3788	95.2
628	2.735	3646	91.6
675.4	2.623	3497	87.9
721.7	2.506	3341	84.0
771.6	2.391	3188	80.2

Molekuulgewicht: **101.11**. Straal van de kapillaire buis: 0.05002 cM. bij 18 C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 339° C. Bij 760° begint het merkbaar zuurstof en nitreuze dampen af te splitsen.

IX.

Rubidiumnitraat: $RbNO_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
326°.5	3.215	4286	107.5
376	3.110	4146	104.0
428	2.982	3976	99.8
480	2.871	3828	96.1
527	2.763	3684	92.5
578	2.653	3537	88.9
625	2.556	3408	85.6
676.2	2.429	3238	81.4
726.2	2.316	3088	77.7

Molekuulgewicht: **147.46**. Straal van de kapillaire buis: 0.05002 cM. bij 18° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 304° C. Reeds bij 650° C. begint het zuurstof en nitreuze dampen af te splitsen.

X.

Caesiumnitraat: $CsNO_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwikzilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
425°.5	2.743	3657	91.8
459.7	2.636	3514	88.2
511	2.500	3333	83.7
576.5	2.366	3154	79.2
602	2.277	3036	76.3
686.4	2.162	2882	72.5

Molekuulgewicht: **194.82**. Straal van de kapillaire buis: 0.05002 cM. bij 18° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 414° C.; evenals in de oplosbaarheid, is dus ook in de ligging der smeltpunten van *K*-. *Rb*-, en *Cs*-nitraat eene opvallende onregelmatigheid te konstateeren. Bij 600° C. reeds begint zich 't zout te ontleden.

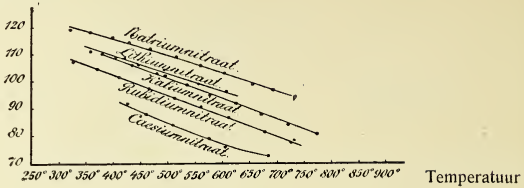


Fig. 2.

XI.

Lithium-Metaboraat: $LiBO_2$.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
879°.2	7.442	9922	261.8
922	7.379	9838	259.7
967.5	7.279	9704	256.2
1011.5	7.190	9586	253.1
1054.5	7.108	9476	250.3
1097.3	7.034	9378	247.7
1149.7	6.912	9215	243.6
1198	6.800	9066	239.7
1249	6.638	8850	234.2
1309.3	6.399	8531	225.8
1355	6.252	8335	220.7
1408	6.022	8029	212.7
1457	5.750	7666	203.1
1520	5.445	7260	192.4

Molekuulgewicht: 49.99. Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM. bij 19° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 845° C. Bij 1200° C. begint het wat te verdampen; de dampen zijn alkalisch (Li_2O). Bij 1300° C. vervluchtigt het Li_2O reeds betrekkelijk snel; wegens de dissociatie daalt de χ-t-lijn hierdoor aanzienlijk sneller dan in 't begin.

XII.

Natriummetaboraat: $NaBO_2$.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
1015°.6	5.762	7682	193.7
1051.9	5.599	7465	188.3
1096.5	5.378	7170	180.9
1140	5.190	6919	174.7
1192.2	4.933	6577	166.1
1234	4.700	6266	159.7
1276.5	4.476	5967	150.8
1323.3	4.239	5651	142.9
1372	4.006	5341	135.1
1441	3.740	4986	126.2

Molekuulgewicht: **66.0**. Straal van de kapillaire buis: 0.05002 cM. bij 18° C. Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij ca. 965° C. Bij 1230° C. begint het duidelijk te verdampen; bij 1350° is deze verdamping reeds zeer sterk.

XIII.

Kaliummetaboraat: KBO_2.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
992°	3.676	4901	123.5
1036	3.341	4454	112.3
1091	3.062	4083	103.0
1142	2.872	3829	96.6

Molekuulgewicht: **82.1**. Straal van de kapillaire buis: 0.05002 cM. bij 18° C. Indompelingsdiepte: 0.1—0.3 mM.

Het zout smelt bij ca. 946° C. Wegens de vluchtigheid en de groote viskositeit, zijn de metingen zeer bezwaarlijk uit te voeren, en *niet* zeer nauwkeurig te achten.

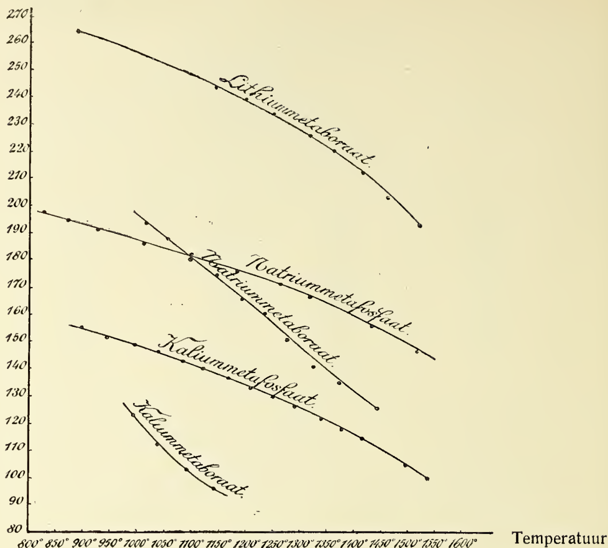


Fig. 3.

XIV.

Natriummolybdat: Na_2MoO_4.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H in mM. kwik-zilver van 0° C.	Maximale Drukking H in Dynes	Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
698.5°	6.091	8122	214.0
728.5	5.975	7967	210.0
751	5.921	7893	208.1
777	5.828	7770	204.9
818.8	5.757	7675	202.4
858.5	5.657	7542	199.0
903.8	5.552	7401	195.4
948	5.436	7247	191.4
989.5	5.330	7106	187.7
1035	5.224	6966	184.1
1078.5	5.141	6854	181.2
1121.5	5.070	6760	178.8
1171.5	4.998	6654	176.1
1212	4.947	6595	174.6

Molekuulgewicht: **206**. Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 687° C. tot eene kleurlooze vloeistof.

XV.

Kaliummolybdaat: K_2MoO_4.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
930°.6	4.310	5746	150.5
977	4.218	5626	147.3
1021	4.158	5543	145.2
1105	4.021	5360	140.7
1143	3.960	5280	138.6
1189.3	3.868	5156	135.5
1273	3.714	4950	130.0
1286	3.676	4900	128.8
1356	3.529	4712	123.6
1438	3.364	4483	118.0
1452.8	3.330	4440	116.9
1522.3	3.205	4273	112.5

Molekuulgewicht: **238.2**. Straal van de kapillaire buis: 0.05240 cM. bij 18° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij 919° C.; bij 1400° begint 't langzaam te ontleden.

XVI.

Natriumwolframaat: Na_2WoO_4.

Temperatuur in ° C. (gecorr. op G. Th.).	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
710°	5.932	7909	203.3
719.5	5.909	7878	202.6
741	5.863	7817	201.0
788	5.778	7703	198.2
834	5.686	7580	195.2
879	5.579	7438	191.5
932	5.517	7355	189.5
985.3	5.364	7151	184.2
1038.5	5.280	7040	181.4
1080.5	5.186	6913	178.3
1133	5.073	6762	174.6
1181.4	5.010	6679	172.4
1231.5	4.880	6506	168.0
1281.8	4.755	6339	163.8
1331.5	4.663	6217	160.6
1390.5	4.494	5991	155.0
1450	4.405	5872	152.0
1516.5	4.265	5686	147.3
1559	4.171	5560	144.0
1595	4.129	5508	142.6

Molekuulgewicht: . Straal van de kapillaire buis: 0.05113 cM. bij 16° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het kleurlooze, volkomen watervrije zout smolt bij 694° C tot eene heldere, ietwat dikvloeibare vloeistof, die echter bij hoogere temperaturen veel bewegelijker wordt.

XVII.

Kaliumwolframaat: K_2WO_4.			
Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM².
	in mM. kwik-zilver van 0° C.	in Dynes	
925°	4.611	6147	161.0
969	4.410	5879	154.1
1012.5	4.305	5739	150.2
1051.5	4.173	5563	145.9
1097	4.056	5409	141.9
1138.8	3.943	5257	138.0
1183.2	3.832	5109	134.1
1230	3.720	4960	130.3
1284	3.558	4744	124.6
1322.4	3.449	4598	120.9
1366.5	3.379	4505	118.4
1408.5	3.259	4345	114.3
1458.2	3.135	4180	110.0
1489	3.076	4101	107.9
1520.3	3.010	4013	105.6

Molekuulgewicht: 326.2. Straal van de kapillaire buis: 0.05201 cM. bij 17° C.
Indompelingsdiepte: 0.1—0.2 mM.

Het zout smelt bij 921° C.; zelfs bij 1500° C. sublimeert het zoo goed als niet.

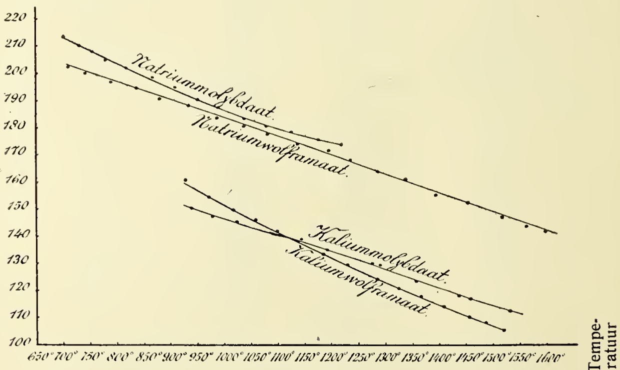


Fig. 4.

XVIII.

Natriummetafosfaat: $NaPO_3$.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes	
827°	5.730	7639	197.5
871.4	5.648	7538	194.8
927	5.553	7403	191.6
1014	5.406	7202	186.7
1098.5	5.254	7004	181.6
1181	5.109	6811	176.6
1264.5	4.939	6584	170.9
1317	4.814	6418	166.7
1434	4.511	6014	156.2
1516.5	4.254	5671	147.5

Molekuulgewicht: **102.04**. Straal van de kapillaire buis: 0.05140 cM. bij 15° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij ca. 620° C. Bij 1200° C. begint 't zout sterk te verdampen, en sublimeert bij wat hoogere temperaturen.

XIX.

Kalium-Metafosfaat: KPO_3.

Temperatuur in ° C.	Maximale Drukking H		Oppervlakte-spanning χ in Erg. per cM^2.
	in mM. kwikzilver van 0° C.	in Dynes	
897°	4.506	6007	155.5
942	4.395	5860	151.8
995.7	4.346	5793	149.0
1036	4.233	5643	146.1
1082	4.137	5515	143.0
1120	4.060	5413	140.3
1167	3.957	5275	136.8
1205.2	3.859	5145	133.5
1250	3.842	5122	130.2
1288	3.650	4866	126.3
1344.5	3.538	4717	122.5
1372	3.422	4562	118.5
1412.5	3.310	4413	114.7
1496.5	3.043	4057	105.5
1536	2.894	3858	100.3

Molekuulgewicht: **118**. Straal van de kapillaire buis: 0.05140 cM. bij 17° C.
Indompelingsdiepte: 0.1 mM.

Het zout smelt bij ca. 820° C. Bij 1400° C. begint het zout snel te verdampen, en sublimeert dan bij hoogere temperaturen gemakkelijk.

§ 3. *De Temperatuurkoëfficienten van de Specifieke Oppervlakte-energie.*

Verwijzend naar het in de voorgaande mededeeling gezegde omtrent de berekening van χ_t bij eenige temperatuur t, welke *boven* het smeltpunt t_s van elk zout gelegen is, kunnen wij volstaan met in de volgende tabel alle bij elkaar behoorende waarden van t_s, a, b en c, voor elk zout bijeen te plaatsen:

Formule van het Zout.	t_s in ° C.	a	b	c	Opmerkingen.
Li_2SO_4	852°	224.4	0.067	0	
Na_2SO_4	884	196.3	0.140	0.00042	
K_2SO_4	1074	144.5	0.066	0	
Rb_2SO_4	1055	135.0	0.087	0.00007	
Cs_2SO_4	1015	113.1	0.087	0.00006	
$LiNO_3$	254	118.4	0.063	0	
$NaNO_3$	312	120.7	0.063	0	
KNO_3	339	112.9	0.075	0	
$RbNO_3$	304	109.4	0.075	0	
$CsNO_3$	414	92.0	0.084	0	
$LiBO_2$	845	264.8	0.082	0	Ontleedt boven 1320° C.
$NaBO_2$	965	201.6	0.159	0	
KBO_2	946	136.6	0.310	0.00053	
Na_2MoO_4	687	215.1	0.121	0.00009	
K_2MoO_4	919	152.5	0.066	0	
Na_2WO_4	694	204.4	0.068	0	
K_2WO_4	921	158.2	0.083	0	
$NaPO_3$	620	209.5	0.059	0	
KPO_3	820	161.2	0.069	0	Tot op 1275° C.; daarboven treedt eene kromming in naar de temperatuur-as.

In verband met de algemeene regels, welke in § 7 der voorgaande verhandeling werden gegeven, moet hier op grond van 't bovenstaande, het volgende worden opgemerkt.

Ofschoon in 't algemeen ook hier bij eene zelfde temperatuur t, de waarden van χ_t bij de overeenkomstige zouten der alkali-metalen, met stijgend atoomgewicht van 't metaal gradueel blijken af te nemen, zoo maakt toch bij de nitraten het lithiumzout daarop eene uitzondering, welks kromme *beneden* die van het natriumzout is gelegen. Trouwens bij deze nitraten bestaan ook andere afwijkingen van de gewone volgorde, zooals in de smeltpunten en de oplosbaarheid. Omtrent de grootte van den temperatuurkoëfficient b laat zich niets algemeens zeggen; bij deze meer ingewikkeld gebouwde zouten treden de relaties niet meer zoo duidelijk te voorschijn, als bij de halogeniden der alkali-metalen.

Groningen, Augustus 1914.

Anorg. Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Scheikunde. — De Heer A. P. N. FRANCHIMONT biedt mede namens den Heer H. J. BACKER eene mededeeling aan: *„De kleuring van enkele derivaten van Picrylmethylamide door alkaliën.”*

In een vorige mededeeling [1]) hebben we het spectrographisch onderzoek beschreven van de kleuring welke picrylalkylnitraminen door alkaliën ondergaan. Er werd aangetoond, dat het absorptie-spectrum van picrylmethylnitramine $C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)(NO_2)$ na toevoeging van alkali eenige overeenkomst vertoont met dat van picrylmethylamide $C_6H_2(NO_2)_3NHCH_3$, en dat het laatstgenoemde spectrum niet veel verandert door alkaliën.

Hieruit besloten wij, dat de kleuring van picrylalkylnitraminen met alkaliën een soortgelijke oorzaak had als de kleur van nitranilinen [2]), welke door HANTZSCH [3]) wordt toegeschreven aan eene werking tusschen de nitro- en amino-groepen. De kleuring der nitraminen zou dus worden teweeggebracht door de nitrogroepen van de benzolkern welke met de base reageeren, terwijl de nitrogroep die aan de stikstof gebonden is, slechts een ondergeschikte rol zou spelen.

Ten einde deze onderstelling te toetsen, hebben we thans verschillende derivaten van picrylmethylamide onderzocht, verbindingen van de formule Pier. $N(CH_3)(X)$ [4]). Voor X hebben we gekozen de nitrosogroep, de organische acylgroepen $COCH_3$, CO_2CH_3, CO_2CH_3 en ten slotte de phenylgroep, als voorbeeld van een negatieve groep, die geen acylgroep is.

De onderzochte verbindingen waren dus picrylmethylnitrosamine Pier. $N(CH_3)(NO)$, picrylmethylaceetamide Pier. $N(CH_3)(COCH_3)$, picrylmethylaminomierenzuurmethyl Pier. $N(CH_3)(CO_2CH_3)$, picrylmethylaminomierenzuuraethyl en picrylphenylmethylamide Pier.$N(CH_3)(C_6H_5)$.

In de eerste plaats verdient het de aandacht, dat, evenals de nitrogroep, ook de groepen NO, $COCH_3$, CO_2CH_3, $CO_2C_2H_5$ de kleur van picrylmethylamide sterk verminderen. In vergelijking met dit sterk geel gekleurde amide, zijn het nitramine, het nitrosamine, het acetylderivaat en de beide carboxalkylderivaten (urethanen) slechts zwak geel.

Deze verschillen worden op duidelijke wijze vertoond door de absorptiekrommen. De twee absorptiebanden van picrylmethylamide

[1]) Rec. **32**, 325 (1913).

[2]) Zie: FRANCHIMONT, Rec. **29**, 298, 313 (1910).

[3]) Ber. **43**, 1669 (1910).

[4]) Met Picr. wordt in deze verhandeling bedoeld de picrylgroep (2, 4, 6 trinitrophenyl).

bij $\frac{1}{\lambda}$ 2390 en 2875 (zie kromme 15) verdwijnen geheel; de acylderivaten geven voor de onderzochte concentraties alleen continue absorptie in het ultraviolet (krommen 3, 5, 8, 10), juist zooals vroeger bij het nitramine werd gevonden [1]).

Men dient aan te nemen, dat de aanwezigheid van acylgroepen in de aminogroep van picrylmethylamide de basische eigenschappen van deze groep zoo sterk vermindert, dat zij het vermogen verliest om op eene nitrogroep te werken en aldus een kleur teweeg te brengen.

Is deze onderstelling juist, dan moet het mogelijk zijn deze reactie evenzeer te verhinderen door toevoeging van een sterk zuur, dat zich met de amino-groep vereenigt.

Inderdaad lost picrylmethylamide volmaakt kleurloos in sterk zwavelzuur op. De absorptiebanden verdwijnen volkomen uit het spectrum, en er blijft slechts een bescheiden continue absorptie in het ultraviolet over (vergelijk de krommen 14 en 15). Bij een concentratie van 0.0002 molecuul per liter en een absorbeerende laag van 100 m.m. wordt het begin der absorptie teruggedreven door het zwavelzuur van $\frac{1}{\lambda}$ 2150 tot 3400.

Deze ontkleuring van picrylmethylamide door zwavelzuur is juist het omgekeerde van de kleuring van het nitramine met alkali. In het eerste geval wordt den in de kern geplaatsten nitrogroepen de gelegenheid benomen om met een basische groep te reageeren, in het laatste geval wordt deze gelegenheid juist gegeven.

De reactie met alkaliën schijnt voor de thans onderzochte acylderivaten dezelfde te zijn als voor de picrylalkylnitraminen, alleen vereischen ze iets meer base voor de roodkleuring.

Vroeger vonden wij [1]), dat een oplossing van picrylmethylnitramine met een overmaat alkali twee banden geeft, n.l. bij $\frac{1}{\lambda}$ 1975 en 2350. Op bijna dezelfde plaatsen neemt men ook twee banden waar bij de alkalische oplossingen van het acetylderivaat (kromme 6) en van de urethanen (9, 11), ofschoon een der banden slechts wordt aangeduid door een vlak gedeelte van de absorptiekromme.

Het nitrosamine geeft met alkali een abnormale absorptiekromme (4), die afzonderlijk zal worden besproken.

Picrylphenylmethylamide, het laatste derivaat van picrylmethyl-

---

[1]) Rec. 32, 332 (1913).

amide, dat we onderzochten, bestaat in twee vormen van dezelfde donkerroode kleur, maar van verschillende smeltpunten, 108 en 129°.

HANTZSCH[1]) noemt de beide vormen homochromo-isomeren, terwijl BIILMANN[2]) ze beschouwt als polymorphe vormen.

Zooals HANTZSCH ook reeds heeft opgemerkt, zijn de spectra van de beide vormen volkomen gelijk (kromme 12). Thans werd gevonden, dat de α- en de β-vorm zich ook in tegenwoordigheid van alkaliën spectrisch gelijk gedragen (kromme 13); inderdaad schijnen de twee vormen in opgelosten toestand dus geheel identiek te zijn. De breede absorptieband van dit amide bij $\frac{1}{\lambda}$ 2350 wordt iets dieper door toevoeging van alkali, en ze verplaatst zich eenigszins naar grootere golflengten. Tevens wordt ze gesplitst in een vlak deel bij 2070 en een ondiepe band bij 2400. Dit komt overeen met het gedrag der andere besproken verbindingen met alkaliën.

Ten slotte onderzochten we nog de kleuring van 1,3,5-trinitrobenzol met alkali, omdat hier alleen de nitrogroepen van de kern met de base kunnen werken.

Terwijl trinitrobenzol uitsluitend continu absorbeert (kromme 1), doet alkali een breede band van $\frac{1}{\lambda}$ 2040 tot 2300 ontstaan (kromme 2). Haar midden bevindt zich op omstreeks dezelfde plaats als het midden van de twee banden, die de picrylmethylamide-derivaten in tegenwoordigheid van alkaliën geven.

In de vorige mededeeling beschreven we een merkwaardige ontleding der alkalische oplossing van picrylmethylnitramine. Na een dag gaf zij het spectrum van kaliumpicraat, tengevolge dezer hydrolyse: Picr. $N(CH_3)(NO_2) \rightarrow$ Picr. $OH + CH_3\ NH\ NO_2$.

Een analoge ontleding, hoewel langzamer, heeft plaats met het acetylderivaat en de beide urethanen. Na enkele dagen is het spectrum van hun alkalische oplossingen volmaakt gelijk aan dat van kaliumpicraat (kromme 7).

Bij het picrylmethylnitrosamine gaat deze ontleding zeer vlug, veel sneller dan bij het nitramine. Gedurende de weinige minuten, die vereischt worden voor het spectrographisch onderzoek, wordt zijne alkalische oplossing reeds gedeeltelijk ontleed.

De abnormale absorptiekromme (4) ontstaat blijkbaar door een superpositie van het spectrum der kaliumverbinding van het nitro-

[1]) Ber. 43, 1651 (1910).

[2]) Ber. 44, 827 (1911).

samine met dat van kaliumpicraat. Van de drie banden dezer kromme bij omstreeks $\frac{1}{\lambda}$ 2000, 2400 en 2900 wordt de laatste ongetwijfeld teweeggebracht door de aanwezigheid van kaliumpicraat, hetgeen een band geeft bij 2880. In het spectrum der kaliumverbinding van het nitrosamine kan men twee banden verwachten bij ongeveer 2000 en 2350, naar analogie van de waarnemingen die bij de overige derivaten van picrylmethylamide zijn gedaan. De eerstgenoemde band is inderdaad aanwezig, terwijl de tweede, waarschijnlijk met medewerking van den vlakken band van kaliumpicraat bij 2500, is verschoven naar 2400.

Twee uren na hare bereiding werd de alkalische oplossing van het nitrosamine opnieuw onderzocht; ze vertoonde toen het zuivere spectrum van kaliumpicraat (kromme 7).

De uitkomsten van dit onderzoek kunnen aldus worden samengevat.

De kleuring van picrylmethylnitramine door alkali heeft dezelfde oorzaak als de kleuring van andere picrylmethylamide-derivaten door dit reactief.

Immers, het nitramine, de acetyl-, carboxymethyl- en carboxyaethyl-derivaten, welke alle slechts continue absorptie in het ultraviolet teweegbrengen, vertoonen twee banden, bij $\frac{1}{\lambda}$ 2000 en 2350, na toevoeging van alkali. Picrylphenylmethylamide heeft reeds uit zichzelf een absorptieband, die evenwel door alkaliën wordt gesplitst in twee deelen bij 2070 en 2400.

De nitrogroep, die aan het stikstofatoom van het nitramine is bevestigd, speelt blijkbaar slechts een ondergeschikte rol voor de reactie.

Het spectrum van trinitrobenzol met alkali, hoezeer overigens verschillend van dat der andere alkalische oplossingen, heeft toch zijn absorptie in omstreeks hetzelfde deel $\left(\frac{1}{\lambda}\ 1800—2500\right)$.

Men mag dus besluiten, dat in al deze gevallen de kleuring wordt teweeggebracht door een reactie van de base met één of meer nitrogroepen van de kern.

Tenslotte is bewezen, dat de tegenwoordigheid van een sterk zuur, evenzeer als de invoering van acylradicalen, de absorptiebanden van picrylmethylamide volkomen doet verdwijnen.

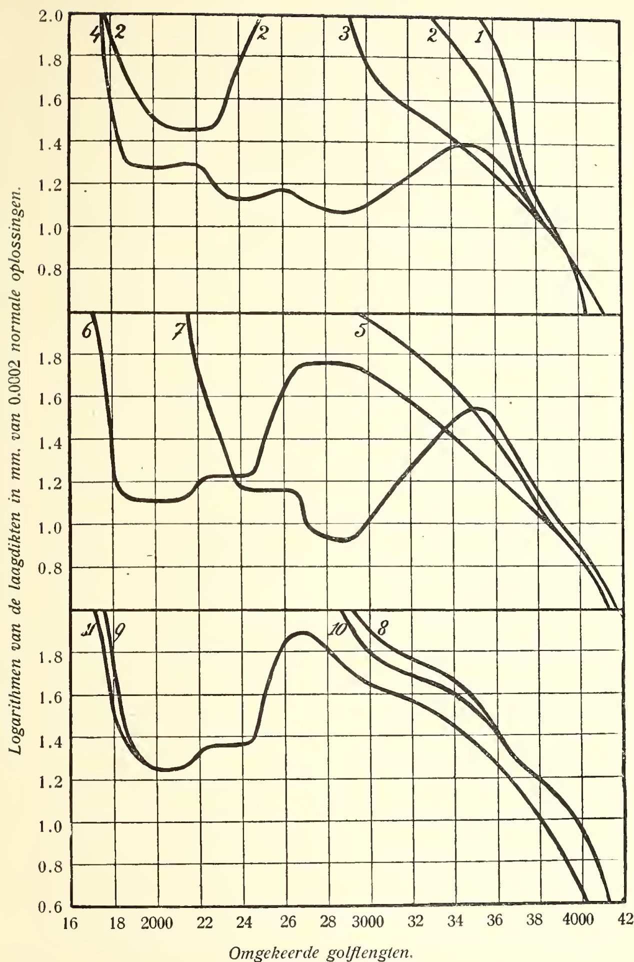


Fig. I. 1. 1,3,5-Trinitrobenzol. 2. id. + KOH. 3. picrylmethylnitrosamine. 4. id. + KOH. 5. picrylmethylaceetamide. 6. id. + KOH. 7. picrinezuur + KOH. 8. Picrylmethylaminomierenzuurmethyl. 9. id. + KOH. 10. Picrylmethylaminomierenzuuraethyl. 11. id. + KOH.

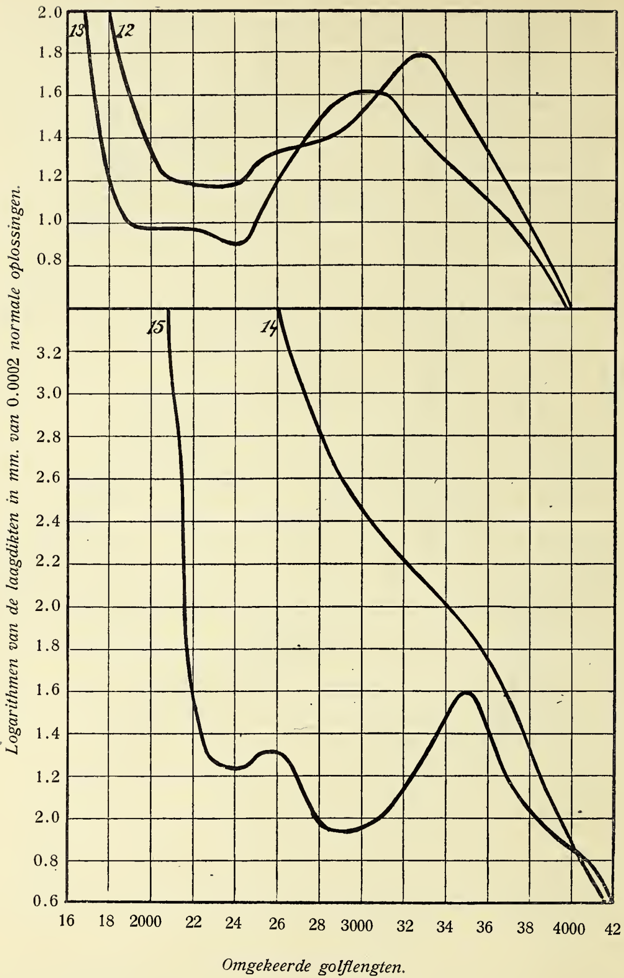


Fig. II. 12. Picrylphenylmethylamide (α & β). 13. id. + KOH. 14. picrylmethylamide. 15. picrylmethylamide in zwavelzuur.

Scheikunde. — De Heer A. P. N. FRANCHIMONT biedt mede namens den Heer H. J. BACKER eene mededeeling aan: *„Het α-sulfopropionzuur en zijne scheiding in optisch actieve isomeren"*.

Reeds in 1902 waren door den eersten onzer een groot aantal van de meest verschillende chemische en biochemische methoden beproefd om het door hem [1]) uit propionzuuranhydride en zwavelzuur bereide α-sulfopropionzuur $CH_3(SO_3H)CHCO_2H$ in de twee optische isomeren, die men volgens de theorie verwachten kon, te scheiden. Geen enkele had echter het gewenschte resultaat gegeven; wel waren nu en dan strychninezouten met verschillend draaiend vermogen verkregen, maar na hunne omzetting in ammonium- of bariumzouten, bleken deze steeds inactief.

Daar SWARTS [2]) had medegedeeld dat hij van het fluoorchloorbroomazijnzuur, wel is waar strychninezouten met verschillend draaiend vermogen had verkregen, maar niet geslaagd was in 't afzonderen der optisch actieve zuren en ook PONCHER [3]), die bij het broomchloormethaansulfonzuur door cinchonine eene scheiding trachtte te bewerken, wel draaiende ammonium- en bariumzouten kreeg maar geen zuren, scheen 't alsof bij dergelijke eenvoudige zuren de neiging tot vorming van racemische mengsels of verbindingen zeer groot was en eveneens de snelheid van omzetting. Dit werd voorloopig ook voor het α-sulfopropionzuur (methylsulfoazijnzuur) aangenomen en de proefnemingen werden dientengevolge gestaakt.

Toch waren bij 't melkzuur (methyloxyazijnzuur) door PURDIE en WALKER [4]) en bij 't α-broompropionzuur (methylbroomazijnzuur) door RAMBERG [5]) resultaten verkregen, waartegenover weer stond dat het POPE en READ [6]) niet gelukte het chloorsulfoazijnzuur te splitsen. De vraag rees nu of misschien de sulfogroep de moeilijkheid veroorzaakte, d. w. z. de snelle racemiseering bewerkte. Dit werd minder waarschijnlijk nadat het aan POPE en READ [7]) gelukt was het chloorjoodmethaansulfonzuur te scheiden en het hun gebleken was dat de daardoor verkregen optisch actieve zuren niet zoo gemakkelijk in 't racemische mengsel worden omgezet. Het onderzoek van het α-sulfopropionzuur werd dus onmiddellijk weer ter hand genomen.

---

1) Rec. d. Tr. ch. d. P.B. VII. p. 27. (1888).
2) Bull. Ac. Belg. (3) 31. p. 25 (1896).
3) Bull. Soc. ch. (3) 27. p. 438. (1903).
4) J. ch. Soc. 61. p. 754. (1892).
5) Ber. d. D ch. G. 33. p. 3354. (1900).
6) J. ch. Soc. 93. p. 795 (1908).
7) J. ch. Soc. 105. p. 811. (1914).

Zoowel het chloorsulfoazijnzuur als het methylsulfoazijnzuur (α-sulfopropionzuur) zijn tweebasische zuren; zij kunnen dus zure zouten geven. Bovendien hebben de twee groepen, die de zuurfuncties teweegbrengen, verschillende samenstelling, (de eene is een carboxyl-de andere een sulfoxylgroep), en zijn van verschillende sterkte, zoodat, daar het sulfoxyl sterker is, zure zouten vermoedelijk de carboxylgroep vrij, de sulfoxylgroep gebonden zullen hebben.

Terwijl vroeger hoofdzakelijk met neutrale en gemengde metaalzouten en met het neutrale strychninezout gewerkt was, werd nu eens het zure strychninezout gekozen, waarmede dadelijk het gewenschte resultaat werd bereikt.

Het α-sulfopropionzuur zelf was tot nu toe slechts als eene taaie stroop bekend, terwijl het sulfoazijnzuur gekristalliseerd is verkregen; daarom hebben wij beproefd ook het α-sulfopropionzuur te doen kristalliseeren, hetgeen op de volgende wijze is gelukt.

Een verdunde oplossing van het zuur, bereid door ontleding van het bariumzout met de theoretische hoeveelheid zwavelzuur, werd, door ze grootendeels te laten bevriezen en dan af te zuigen, geconcentreerd. De sterke oplossing werd in vacuo, eerst boven zwavelzuur daarna boven P_2O_5, geplaatst. Het taaie overschot werd een dag lang in een koelkast op ongeveer 0° gehouden, waardoor langzaam groote kristallen ontstonden. Het aldus verkregen zuur bevat één molecuul water en is buitengewoon sterk hygroscopisch. Om zijn smeltpunt te bepalen werd een apparaatje geconstrueerd, bestaande uit twee door een dwarsbuisje met elkaar communiceerende buisjes, waarvan 't eene P_2O_5, 't andere 't sulfopropionzuur bevatte. Nadat 't apparaatje luchtledig gemaakt en toegesmolten was werd 't eenige dagen aan zich zelf overgelaten. Het smeltpunt van het α-sulfopropionzuur werd daarna op 100°.5 gevonden, dus hooger dan dat van 't sulfoazijnzuur, waarvoor 84°—86° wordt opgegeven.

Een zuur strychninezout werd verkregen door eene waterige oplossing van het zuur met de aequimoleculaire hoeveelheid strychnine op een stoombad in te dampen, tot kristallisatie optrad. De groote kristallen, die zich hadden afgescheiden, werden door herhaalde kristallisatie uit water gezuiverd; zij hadden dan tot samenstelling $C_3H_6O_5S + C_{21}H_{22}O_2N_2 + H_2O$. Zooals bleek, zijn zij echter niet het zure strychninezout van het inactieve (racemische) α-sulfopropionzuur, maar van het rechtsdraaiende. Bij verhitting ontleden zij zich bij ongeveer 250° onder gasontwikkeling en vorming van eene bruine vloeistof.

Het draaiend vermogen werd, evenals van alle andere hier beschreven verbindingen, bepaald in waterige oplossing met natrium-

licht bij 20°. Onder de concentratie c wordt verstaan het aantal grammen watervrije actieve stof per 100 c.c. oplossing. De soortelijke rotatie $[\alpha]$ is eveneens berekend voor de watervrije stof. De moleculaire draaiing $[M]$ heeft natuurlijk dezelfde waarde voor de watervrije en voor de met water gekristalliseerde stof.

Voor het zure strychninezout werd bij $c = 1.938$ gevonden $[\alpha]_D^{20} = -14°.6$ en $[M]_D^{20} = -71°.4$.

Ter vergelijking werd ook strychninehydrochloride onderzocht en voor $c = 1.297$ gevonden: $[\alpha] = -30°.2$ en $[M] = -112°$ [1]).

Het onderzochte zure strychninezout van α-sulfopropionzuur is dus vermoedelijk dat van het rechtsdraaiende zuur.

Om dit zuur te verkrijgen werd het zure strychninezout eerst met de theoretische hoeveelheid bariumhydroxyde ontleed [2]). Na volledige verwijdering van 't strychnine, door afzuigen en uittrekken met chloroform, werd door toevoegen van alcohol het neutrale bariumzout neergeslagen. Dit zout is *linksdraaiend*.

Voor $c = 1.764$ werd gevonden $[\alpha] = -4°.96$ en $[M] = -14°.4$.

Uit dit zout werd door de theoretische hoeveelheid zwavelzuur het actieve α-sulfopropionzuur vrij gemaakt en daarna zijn draaiend vermogen bepaald.

Voor $c = 0.645$ werd gevonden $[\alpha] = +31°.6$ en $[M] = +48°.7$.

Bij een ander praeparaat werd voor $c = 1.85$ gevonden $[\alpha] = +32°.0$ en $[M] = +49°.2$.

Het is dus het *rechtsdraaiende* zuur, welks neutrale bariumzout *linksdraaiend* is.

Beproefd werd nu dit rechtsdraaiende zuur ook in vasten toestand te verkrijgen. Hiertoe werd de oplossing eerst boven zwavelzuur en

---

[1]) Deze waarde komt vrij goed overeen met het bedrag $[M] = -114°$ dat POPE en READ bij eenigszins andere concentratie hebben gevonden. J. Chem. Soc. **105**, p. 820 (1914).

[2]) Men kan het zure α-sulfopropionzure strychnine titreeren met barytwater en een geschikten indicator, zooals methylrood dat gevoelig is voor zwakke basen. Men kan ook met lakmoes tot violetblauwe kleur titreeren. Indien men echter phenolphtaleïne gebruikt, dat voor zwakke basen, zooals strychnine, weinig gevoelig is, dan heeft de kleuromslag eerst plaats, nadat ook de tweede zuurrest, die aan de strychnine gebonden is, door de anorganische base is geneutraliseerd. Daar zoowel met methylrood als met phenolphtaleïne de kleuromslag vrij scherp is, vormt deze titratie een interessante toepassing van de theorie der indicatoren. Nog merkwaardiger wordt de proef wanneer men de beide indicatoren tegelijk gebruikt. Het methylrood gaat in geel over na toevoeging van een half molecuul bariumhydroxyde, terwijl het phenolphtaleïne nog kleurloos is; zoodra echter één molecuul is toegevoegd, verschijnt de violette kleur van het phenolphtaleïnezout, zonder dat de zwakgele kleur van het methylrood hindert.

daarna boven P_2O_5 in vacuo geconcentreerd. De taaie rest kristalliseerde niet bij afkoeling, wel nadat er een spoor van de racemische verbinding was ingebracht, maar langzaam. De kristallen zijn buitengewoon hygroscopisch, smelten tegen 81°—82° en bevatten één molecuul water.

Daar het *neutrale* bariumzout van het *d-α*-sulfopropionzuur in tegengestelde richting van het vrije zuur draait, was het van belang ook het *zure* te onderzoeken. Hiervoor werd bij $c = 0.776$ gevonden

$$[\alpha] = +18°.0 \text{ en } [M] = +79°.8 \text{ of } = 2 \times 39°.9$$ [1]).

Het zure kaliumzout gaf bij $c = 0.516$ de waarden

$$[\alpha] = +23°.8 \quad [M] = +45°.7.$$

De *zure* metaalzouten van het *d-α*-sulfopropionzuur zijn dus, evenals het zuur zelf, *rechtsdraaiend*.

Ook werd nog de racemiseering van het *d-α*-sulfopropionzuur en van zijne zouten beproefd.

De waterige oplossing van het zuur $c = 0.645$ onderging bij verhitting op 100°, in zes uren tijds geene waarneembare racemiseering, daar de draaiing onveranderd was gebleven.

Eene oplossing van het bariumzout $c = 1.28$ was na acht uren op 150° verhit te zijn voor 80°/₀ geracemiseerd.

Eene oplossing van het kaliumzout $c = 0.64$, die bovendien 2°/₀ vrij kaliumhydroxyde bevatte, was na acht uren verhitten op 180° geheel geracemiseerd. Een overmaat base schijnt dus het racemiseeren [2]) te bespoedigen, ofschoon ook de temperatuur, de concentratie en de duur der reactie wel van invloed kunnen zijn.

In de moederloog, waaruit het zure strychninezout van het *d*-zuur zich had afgescheiden, moest nu dat van het *l*-zuur nog aanwezig zijn, dat dus oplosbaarder is. Door toevoegen van aceton werd een neerslag gekregen, dat uit absoluten alcohol omgekristalliseerd kon worden. Het bevat dan natuurlijk nog wel iets van het minder oplosbare zout van de antipode, maar werd toch bij een der bereidingen al vrij zuiver verkregen.

Voor het draaiend vermogen werd bij $c = 1.658$ gevonden:

---

1) Daar het molecuul van het zure bariumzout twee resten van het sulfopropionzuur bevat, is het voor het vergelijken met de andere rotaties gemakkelijker te schrijven: $[M] = 2 \times 39°.9$.

2) Dit zou overeenkomen met den door ROTHE Ber. d. D. ch. G. 46 p. 845. (1914) gegeven regel dat actieve carboonzuren, waarvan het α-koolstofatoom asymmetrisch is en een waterstofatoom draagt, gemakkelijk onder den invloed van alkaliën geracemiseerd worden. Hij wil dit verklaren door aan te nemen, dat door de base in het molecuul enolvorming plaats heeft, waardoor het asymmetrische koolstofatoom tijdelijk verdwijnt.

$[\alpha] = -27°.7$ en $[M] = -135°$. De concentratie schijnt niet van grooten invloed te zijn op de soortelijke rotatie want voor $c = 8.424$ werd gevonden $[\alpha] = -27°.4$ en $[M] = -134°$.

Uit dit zure strychninezout van het *l*-zuur werd het neutrale ammoniumzout gemaakt. Dit gaf voor $c = 3.113$ de waarden $[\alpha] = +7°.9$ en $[M] = +14°.8$. 't Neutrale ammoniumzout van het *l*-zuur draait dus rechts.

Voegt men bij eene oplossing van het ammoniumzout langzaam verdund zwavelzuur, dan neemt de rechtsdraaiing af, wordt nul en gaat daarna in eene linksdraaiing over, die ten slotte constant blijft, zoodra al het organische zuur vrij gemaakt is. De draaiing voor het *l*-zuur bedroeg, voor $c = 2.449$, $[\alpha] = -29°.8$ en $[M] = -45°.8$.

Ofschoon wij het *l*-α-sulfopropionzuur niet in zuiveren en vasten toestand bereid hebben, blijkt uit de genomen proeven toch voldoende dat eene scheiding is teweeggebracht van het racemische α-sulfopropionzuur.

De gevonden specifieke en moleculaire rotaties der onderzochte verbindingen zijn in 't volgende tabelletje vereenigd, waarbij echter dient opgemerkt dat de waarden voor het *l*-zuur en zijne derivaten, daar dit zuur niet geheel zuiver is geweest, minder vertrouwen verdienen.

	d-zuur		*l*-zuur	
	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
α-sulfopropionzuur $C_3H_6O_5S$	+ 32°	+ 49°.2	— 29°.8	— 45°.8
zuur kaliumzout $C_3H_5O_5SK$	+ 23.8	+ 45.7		
zuur bariumzout $(C_3H_5O_5S)_2Ba$	+ 18.0	+ 79.8 = 2 × 39.9		
zuur strychninezout $C_3H_6O_5S.C_{21}H_{22}O_2N_2$	— 14.6	— 71.4	— 27.7	—135
neutraal ammoniumzout $C_3H_4O_5S(NH_4)_2$			+ 7.9	+ 14.8
neutraal bariumzout $C_3H_4O_5SBa$	— 4.96	— 14.4		

Opmerking verdient, dat de moleculaire draaiing van het α-sulfopropionzuur (49°.2) weliswaar iets sterker is dan die van het α-broompropionzuur [1]) (44°.4) ofschoon het broomatoom (80) in gewicht

[1]) Ramberg. Liebig's Ann. 370. p. 234. (1909) geeft $[\alpha] = 29°.0$ dus $[M] = 44°.4$.

slechts weinig van de sulfogroep (81) verschilt; toch zou dit misschien kunnen pleiten voor de meening dat aan het gewicht der groepen een invloed toekomt op het draaiend vermogen. Vergelijkt men nl. met de draaiing b.v. van het α-aethylpropionzuur [1]) (18°.2), dan ziet men dat zoowel de draaiing, als 't gewicht der groep (29), geringer zijn.

Interessanter schijnt ons het feit dat de draaiing der neutrale metaalzouten veel geringer en van tegengesteld teeken is, dan die der zure metaalzouten en der zuren zelf, vooral in verband met hetgeen in den aanvang is opgemerkt, nl. dat het hier een tweebasisch zuur geldt met twee, de zuurfuncties teweegbrengende, groepen van verschillende ioniseerbaarheid.

Ofschoon het verschijnsel dat zouten van optisch actieve zuren een draaiingsvermogen hebben tegengesteld aan dat der zuren zelf, wel meer is waargenomen, b v. bij melkzuur en glycerinezuur, schijnt ons het nu gevonden voorbeeld eenvoudiger, omdat daarin geene groepen aanwezig zijn, die met elkaar kunnen reageeren en het hoogst onwaarschijnlijk mag genoemd worden, dat de carboxyl- en de sulfoxylgroep onder de gebruikte omstandigheden op elkaar zouden werken. De draaiing zal dus waarschijnlijk minder afhankelijk zijn van concentratie, temperatuur, onderdom der oplossing enz.

Ten slotte zij nog opgemerkt, dat de linksdraaiing van het zure strychninezout van het *d*-α-sulfopropionzuur, vergeleken met die van 't strychninehydrochloride, ongeveer zooveel minder bedraagt als de rechtsdraaiing der zure metaalzouten.

Biochemie. — De Heer J. Wertheim Salomonson biedt een mededeeling aan van den Heer J. R. Katz: „*De snelheid van het oudbakken worden van brood.*"

(Mede aangeboden door den Heer Zwaardemaker).

In vorige mededeelingen beschreef ik dat het oudbakken worden van het brood berust op een verandering in het zetmeel waardoor dit *harder* en *minder waterbindend* wordt.

De afname van het waterbindend vermogen toont men het gemakkelijkst aan door 10 gr. wit van brood met water door een zeefje van fijn zijden builgaas te wrijven, en in een maatcylinder van 250 cm^3 inhoud te laten bezinken. Na 24 uur decanteeren neemt het bezinksel bij versch brood een voluum in van ± 50 cm^3, bij oudbakken van omstreeks 35 (33 tot 38). Deze eenvoudige methode

[1]) Schütz & Marckwald. Ber. d. D. ch. G. 29. p. 59 (1896) $[\alpha] = 17°.85$ dus $[M] = 18°.2$.

geeft altijd een karakteristiek verschil tusschen versch en oudbakken brood en heeft een onzekerheid van één (of hoogstens) twee cm^3, als men de noodige voorzorgen in acht neemt. Gedurende twee jaren heb ik haar regelmatig toegepast, waarbij ik mij van haar betrouwbaarheid telkens weer kon overtuigen.

Slechts éénmaal kreeg ik afwijkende resultaten. Het was enkele weken nadat ik mijne eerste mededeeling over oudbakken worden gepubliceerd had, toen plotseling de methode niet of slechts onduidelijk het verschil tusschen versch en oudbakken worden aanwees en ook bij herhaalde proeven bleef aanwijzen. Dat was een zeer onaangename verrassing, daar ik mij moest afvragen of niet alles wat ik gepubliceerd had op losse schroeven stond.

Gelukkig bleek dit niet het geval te zijn, maar lag de oorzaak in het feit dat de bakker, die toenmaals het brood leverde, mij brood als „versch" verkocht, dat reeds 9 tot 10 uren geleden den oven verlaten had. In den broodhandel pleegt men zulk brood nog als versch af te leveren, en wat de consistentie betreft schijnt het ook nog versch ; de toename der hardheid valt weinig op, als men haar niet kent en de afwezigheid van kruimeligheid doet dan besluiten dat het brood versch is gebleven.

Bij die gelegenheid deed ik toen de merkwaardige vondst, dat *een brood van 9 à 10 uren ouderdom een wit heeft, dat chemisch onderzocht reeds bijna oudbakken, maar volgens de kruimeligheid nog vrijwel versch is.*

De volgende proefresultaten mogen dit aantoonen. Van eenzelfde brood werden monsters wit op verschillende tijden onderzocht ; in den tijd nadat zij uit het brood genomen waren en voordat zij onderzocht werden, waren zij in goed sluitende stopfleschjes bewaard om alle vochtverlies te vermijden. (Zie tabel p. 654).

Hoe moeten wij een dergelijk verschil in de snelheid, waarmede het oudbakken worden opvallend wordt, verklaren ? In een vorige mededeeling heb ik uiteengezet, dat de veranderingen in het zetmeel het kruimelig worden niet verklaren. Maar houdt het zetmeel het water minder sterk vast, dan zal zich water verplaatsen van zetmeel naar gluten ; dit waterverlies maakt dat de zetmeelkorrels minder groot worden en van het hen omgevende glutenskelet loslaten. En dezen verminderden samenhang tusschen de beide bestanddeelen van het brood beschouw ik als de oorzaak der kruimeligheid. De boven beschreven waarnemingen voeren ons dus tot de conclusie dat *het waterverlies der zetmeelkorrels niet onmiddellijk volgt op de vermindering van het waterbindend vermogen, maar een proces is dat aanmerkelijken tijd vordert.* De kleinheid van het dampspanningsverschil

1e Proef				2e Proef			
Ouder-dom.	Imbib. vermogen		Kruimelig?	Ouder-dom.	Imbib.-vermogen		Kruimelig?
$1^1/_2$ uur	50 50	**50**	niet	1 uur	54 54	**54**	niet
$3^1/_2$ uur	46 46	**46**	„	3 uur	52 49^5	**51**	„
$5^1/_2$ uur	43 43	**43**	„	5 uur	46^5 47	**47**	„
8 uur	41^5 41^5	**41^5**	„	8 uur	45 45	**45**	„
10 uur	41 41	**41**	„	11 uur	43 43	**43**	eerste begin
12 uur	40 41	**40^5**	eerste begin	14 uur	41^5 41	**41^5**	„ „
14 uur	39 39	**39**	zwak	17 uur	41 42	**41^5**	zwak
24 uur	38^5 37	**38**	duidelijk	24 uur	41 39	**40**	duidelijk

(versch en oudbakken brood hebben beide een waterdampspanning die niet aantoonbaar van die van zuiver water verschilt) vormt daarvan een gereede verklaring.

Nu heeft het waterverlies der zetmeelkorrels nog een ander gevolg; ik bedoel de door prof. E. Verschaffelt ontdekte verandering in microscopischen bouw bij het oudbakken worden. De contouren der zetmeelkorrels worden scherper omlijnd; en verdere waarneming leert dat dit berust op de vorming van een luchtruimtetje tusschen zetmeelkorrel en omgevend gluten, klaarblijkelijk tengevolge van het kleiner worden der amylumkorrels. De vraag rijst nu: hoe gedraagt brood van 9 à 10 uur zich, volgens dit criterium onderzocht?

Herhaaldelijk deed Prof. Verschaffelt waarnemingen aan brood, waarbij ik tegelijkertijd kruimeligheid en imbibitie-vermogen onderzocht. De proeven waren zoo ingericht dat hij niet wist hoe oud het door hem onderzochte brood was, zoodat elke kans op vooringenomenheid bij het oordeel buitengesloten was. En steeds weer

vond hij dat *brood van 9 à 10 uren zich microscopisch als versch gedraagt*; o.a. ook bij de beide bovenvermelde proefreeksen.

Zoo bestaat er dus ook hier een fraaie overeenstemming tusschen de uitkomsten van chemisch en microscopisch onderzoek van het oudbakken worden.

Amsterdam, Scheik. Lab. d. Universiteit. (Afd. Prof. A. SMITS).

Biochemie. — De Heer J. WERTHEIM SALOMONSON biedt een mededeeling aan namens den heer J. R. KATZ, over: „*Het oudbakken worden is een verandering die niet enkel bij tarwe- en roggezetmeel voorkomt doch bij alle zetmeelsoorten, maar die toevallig alleen bij tarwe en rogge tot practisch belangrijke resultaten voert*".

(Mede aangeboden door den Heer ZWAARDEMAKER).

Gelijk wij gezien hebben berust het oudbakken worden van het brood op een verandering in het door het bakken veranderde tarwezetmeel, tengevolge waarvan de hoeveelheid oplosbaar zetmeel achteruitgaat en het imbibitie-vermogen kleiner wordt. Bij deze verandering wordt het zetmeel harder. Daar het waterbindend vermogen van het zetmeel geringer is geworden staat het een hoeveelheid water af aan het glutenskelet van het brood. Dientengevolge krimpen de zetmeelkorreltjes een weinig in. De samenhang van het brood wordt losser, het wordt kruimelig. Ook microscopisch kan men veranderingen in het brood aantoonen die er op wijzen dat het kleiner worden der zetmeelkorrels werkelijk plaats vindt. De veranderingen in het zetmeel, moeten opgevat worden als een gedeeltelijke terugkeer van de verstijfseling (die het zetmeel bij het bakken ondergaat) in de richting van den rauwen toestand. Door die verstijfseling wordt het minder hard, krijgt het een grooter waterbindend vermogen en wordt ten deele in water oplosbaar. Bij het oudbakken worden wordt het weer harder, minder waterbindend en voor een kleiner percentage in water oplosbaar.

Het is mij nu gebleken dat deze karakteristieke verandering in het zetmeel volstrekt niet uitsluitend bij tarwe en rogge voorkomt, maar dat zij overal daar wordt aangetroffen waar zetmeel van de een of andere plantensoort met weinig water wordt verhit en daarna weer bij lagere temperatuur (0—20° C.) bewaard wordt. Ik heb dit op de volgende wijze kunnen aantoonen:

Rijstemeel, aardappel zetmeel, maranta-zetmeel, linzenmeel, gerste-

meel, maizena, sago en havermeel werden onderzocht. Van elke meelsoort werd 25 gr. luchtdroog meel in een mortier met 45 pCt. water ($11^1/_4$ gram) tot een homogene massa gemengd. In vier uitgestoomde reageerbuisjes werd een hoeveelheid van dit mengsel afgewogen die in elk overeenkwam met 5 gram luchtdroog meel. De buisjes werden toegesmolten en 24 uur lang in de ijskast bewaard, opdat de inhoud zich gelijkmatig zou imbibeeren. Dan werden zij in een waterbad van 45° C. gelegd, en de temperatuur van het waterbad werd in 15 min. tijds op 100° C. gebracht[1]); daarna werden de buisjes één uur lang op 100° C. gehouden. De helft werd dadelijk geanalyseerd, de andere helft nadat zij 24 uur lang in de ijskast bewaard waren. De analyse bestond wederom daarin, dat de inhoud der buisjes met behulp van water door een zeefje van fijn zijden builgaas gewreven werd (80 gaatjes per strekkenden centimeter) en in een maatcylinder met water tot een volume van 250 cM³. gebracht werd. Na toevoeging van wat toluol als antisepticum liet ik bezinken. Het imbibitievermogen werd gemeten door het volume van het bezinksel na 24 uur (gemiddelde van twee opeenvolgende aflezingen). Na de eerste aflezing werd ± 125 cM³. afgeheveld en helder gefiltreerd (telkens teruggooien op hetzelfde filter). De cylinder werd met water tot 250 cM³. aangevuld en na 24 uur bezinken opnieuw afgelezen. De hoeveelheid oplosbare amylose in het heldere filtraat werd bepaald door 100 cM³. tot een volume van ± 5 cM³. in te dampen en door toevoeging van 100 cM³. 96 proc. alcohol te praecipiteeren. Het neerslag werd op een gewogen filter opgevangen, met alcohol uitgewasschen, gedroogd en gewogen. Op deze wijze krijgt men het bruto gewicht dextrine. Het bestaat nl. uit het gewicht der oplosbare amylose en uit het gewicht van een hoeveelheid eiwit dat door het indampen onoplosbaar geworden of door de alcohol neergeslagen is. Het is absoluut noodzakelijk deze hoeveelheid te bepalen en van de hoeveelheid bruto amylose als correctie af te trekken. Niet zelden toch veranderen de resultaten daardoor zoo belangrijk dat men iets geheel anders zou hebben geconcludeerd, had men deze correctie niet aangebracht. De hoeveelheid eiwit werd volgens KJELDAHL (N-bepaling) gemeten.

Gaan wij nu na wat het onderzoek met behulp van beide methodes geleerd heeft.

---

[1]) Dit voorwarmen van 45 tot 100° C. maakt dat de inhoud der buisjes gelijkmatig verstijfselt. Aanvankelijk liet ik deze voorbehandeling na en had er toen veel last van dat de buitenste lagen het eerst veranderden en door wateronttrekking de verstijfseling der binnenste hinderden. Bij de beschreven voorbehandeling wordt deze storing vermeden.

Imbibitie-vermogen.

	Sago	Rijst	Aard-appelen	Gerst	Maiz.	Haver	Linz.	Maranta
Rauw	7½, 7½ } 7½	15½, 15 } 15½	8, 8½ } 8½	18, 17 } 17½	8, 9 } 8½	13, 12 } 12½	15, 15 } 15	8, 9 } 8½
Versch verstijfs.. .	36, 36 } 36	31, 32½ } 32	40, 38 } 39	23, 24 } 23½	34	18, 18 } 18	30, 31 } 30½	30½
Oudb. verstijfs. . .	20	21, 22 } 21½	26, 24 } 25	21, 20 } 20½	24	17, 17 } 17	24, 25 } 24½	18
Teruggang gedeeld door toename bij verstijfs. . . .	56 pCt.	64 pCt.	46 pCt.	50 pCt.	39 pCt.	18 pCt.	39 pCt.	63 pCt.

Hoeveelheid oplosbaar zetmeel.

	Sago	Rijst	Aard-appelen	Gerst	Maiz.	Haver	Linz.	Maranta
Rauw	0.28, 0.32 } 0.30	0.66, 0.72 } 0.69	0.64, 0.66 } 0.65	—	0.38, 0.35 } 0.37	0.73	0.55, 0.43 } 0.49	0.94
Versch verstijfs.. .	0.71	2.99, 2.96 } 2.98	2.84, 2.83 } 2.84	4.71, 4.88 } 4.80	1.77	2.10, 2.08 } 2.09	2.26, 2.24 } 2.25	2.64, 2.67 } 2.66
Oudb. verstijfs. . .	0.31	1.62, 1.63 } 1.63	1.55, 1.52 } 1 54	1.37, 1.20 } 1.29	1.57	1.78	0.98, 1·19 } 1.09	2.14
Teruggang gedeeld door toename bij verstijfs. . . .	—	59 pCt.	59 pCt.	—	14 pCt.	20 pCt.	66 pCt.	30 pCt.

Bij een tweede proef uit hetzelfde meel werden analoge resultaten verkregen. De waarden voor „rauw" zijn uit de vorige tabel overgenomen.

Imbibitie-vermogen.

	Sago	Rijst	Aard-appelen	Gerst	Maiz.	Haver	Linz.	Maranta
Rauw	7½	15½	8½	17½	8½	12½	15	8½
Versch verstijfs.. . .	32	30	35½	28½	30	18	30	32½
Oudb. verstijfseld . .	18	24½	26½	20	19½	17	23½	17
Teruggang	57 pCt.	59 pCt.	33 pCt.	77 pCt.	49 pCt.	18 pCt.	43 pCt.	65 pCt.

Hoeveelheid oplosbaar zetmeel.

	Sago		Rijst		Aard-appelen	Gerst	Maiz.		Haver		Linz.		Maranta
Rauw		0.30		0.69	0.65	—		0.37		0.73		0.49	0.94
Versch verstijfs.	2.37 2.22	2.30	3.10 3.10	3.10	2.98	2.02	1.75 1.78	1.77	2.23 2.23	2.23	2.58 2.63	2.61	2.74
Oudb. verstijfseld		0.93	1.82 1.73	1.78	1.72	0.83	1.58 1.69	1.64	1.92 1.80	1.86	1.15 1.33	1.24	2.24
Teruggang . .		69 pCt.		54 pCt.	54 pCt.	—		9 pCt.		25 pCt.		65 pCt.	28 pCt.

Het blijkt dus dat de verstijfseling en haar teruggang, het oudbakken worden, principiëel dezelfde wetten volgt bij alle zetmeelsoorten [1]). Alleen bij tarwe- en rogge-zetmeel heeft men het oudbakken worden tot nu toe opgemerkt omdat het daar toevallig tot belangrijke gevolgen leidt.

Amsterdam, Scheik. Lab. d. Universiteit. (Afd. Prof. A. Smits).

Scheikunde. — De Heer van der Waals biedt namens den Heer A. Smits een mededeeling aan: *„De metastabiele voortzetting der mengkristalreeks van pseudokomponenten in verband met het verschijnsel Allotropie."* II.

(Mede aangeboden door den Heer Holleman).

In de eerste mededeeling over dit onderwerp [2]) zijn verschillende mogelijke voortzettingen der mengkristalreeksen in het metastabiele gebied besproken, waarbij voornamelijk de mengkristalphasen beschouwd werden, die met vloeistof koëxisteeren.

[1]) De verhouding van de teruggang in het imbibitie-vermogen en van dien in de hoeveelheid oplosbaar zetmeel is bij de verschillende zetmeelen geenszins gelijk. Bij de meeste soorten is die teruggang in beide ongeveer gelijk of iets sterker in het oplosbaar zetmeel. Bij linzen is de teruggang in het oplosbare amylum sterker, bij maizena en maranta veel zwakker. Onderstaand tabelletje geeft den teruggang in pCt.

	Sago	Rijst	Aard-appelen.	Gerst	Maiz.	Haver	Linz.	Maranta
Imbibitie-vermogen . .	57	62	40	64	44	18	41	64
Oplosbaar zetmeel . . .	69	57	57	—	12	24	66	29

Dit wijst er weer op — evenals de verschillen in verstijfselingstemperatuur e.d. — dat het zetmeel der verschillende planten wel verwant is, maar niet identiek.

[2]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. 22, 1138, 28 Maart (1914).

De metastabiele voortzetting van de koëxistentie van twee mengkristalphasen werd slechts in een enkel geval aangeroerd, waar n.l. kontinuïteit van de mengkristalphasen in het metastabiele gebied was ondersteld.

Het is nu echter de vraag, wat men van deze koëxistentie zeggen kan voor het geval genoemde kontinuïteit *niet* bestaat. Wij hebben dus een van de figuren 7 tot en met 12 uit de vorige mededeeling en vragen nu, wat voorspeld kan worden van de metastabiele voortzetting van de lijnen p en m.

Over het algemeene wordt een overschrijding van de smelttemperatuur, zonder dat smelting optreedt of m. a. w. *overstolling* ook bij langzame temperatuurstijging mogelijk geacht. De door v. d. Waals besproken continuïteit tusschen de sublimatielijn $a\ b$ en de smeltlijn $b\ c$ van een enkelvoudige stof, zie Fig. 1, gaat van deze onderstelling uit, en zoo zullen wij ook hier rekening moeten houden met de mogelijkheid, dat de smelting bij de eutectische temperatuur achterwege blijft en de koëxistentie tusschen de twee mengkristalphasen gehandhaafd blijft. Het is nu echter de vraag, of deze mogelijkheid begrensd is. Uit de door v. d. Waals beschouwde continuïteit tusschen de sublimatielijn en smeltlijn volgt, dat voor de koëxistentie tusschen vast + damp en vast + vloeistof zulk een grens is aangenomen. Boven de temperatuur van het bovenste keerpunt c, en beneden den druk van het onderste keerpunt d, kan de vaste stof niet meer naast gas resp. vloeistof bestaan.

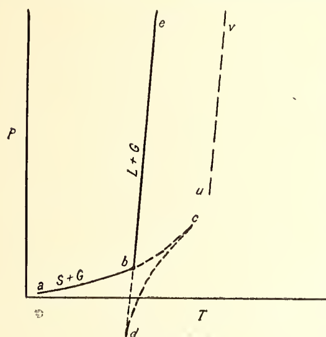


Fig. 1.

Voor ons doel is nu het keerpunt c het belangrijkst, want dit punt zegt, dat er een limiet bestaat voor de koëxistentie vast + gas, hetgeen zeggen wil, dat de georiënteerde toestand van de molekulen in de vaste stof, welke met haar damp koëxisteert, bij een bepaalde temperatuur, tengevolge van de toenemende moleculaire beweging niet meer bestaan kan. Wanneer dit geldt voor de vaste stof in koëxistentie met damp, dan moet er ook een bestaansgrens zijn voor de vaste stof *zonder damp*, en daar nu het kontakt met den damp, tengevolge van de moleculaire aantrekking tusschen de molekulen in de vaste phase en die in de gasphase, de stabiliteit van den vasten toestand zal verkleinen, kunnen wij verwachten dat de be-

staansgrens van de vaste stof *zonder* damp bij een hoogere temperatuur liggen zal. Nu zal deze temperatuurbestaansgrens met den druk varieeren, en zoo zullen wij dus in de PT-figuur een lijn uv kunnen trekken, die de *bestaansgrens* van de vaste stof aangeeft.

Dit geldt bij een binairstelsel natuurlijk van de beide komponenten. Gaan wij dus over van het tripelpunt der komponenten tot het quadrupelpunt, dan krijgen wij daar iets dergelijks. De lijnen voor $S_A + S_B + G$, $S_A + S_B + L$ gaan, zooals Dr. SCHEFFER heeft aangetoond [1]) en in Fig. 2 is aangeduid, eveneens door middel van een

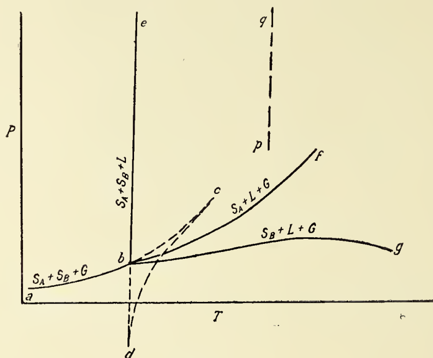


Fig. 2.

kam met twee keerpunten en een labiel tusschenstuk continu in elkaar over, en hier zal nu een lijn pq aan te geven zijn, voor de *koëxistentiegrens* van $S_A + S_B$, omdat òf S_A òf S_B daar zijn *bestaansgrens* bereikt heeft, waardoor genoemde koëxistentie niet meer kan voorkomen.

Hieruit volgt dus, dat de lijnen p en m zich tot een bepaalde temperatuur boven de eutectische metastabiel voortzetten.

Overgang van monotropie in enantiotropie.

Zooals bekend is, komt het dikwijls voor, dat, terwijl een stof onder den dampdruk het verschijnsel van monotropie vertoont, onder hoogeren druk enantioptropie optreedt, zooals bv. in de PT-figuur 3 is aangegeven.

Wat nu de beteekenis van dit verschijnsel is, doet de theorie der allotropie weer duidelijk inzien.

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 25 Juni 1910, 229.

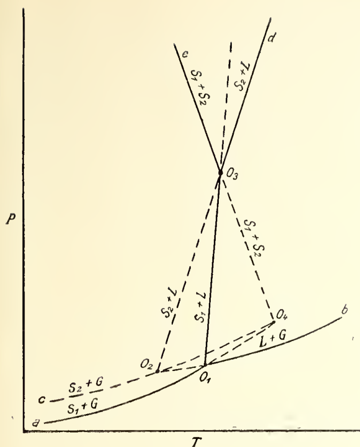


Fig. 3.

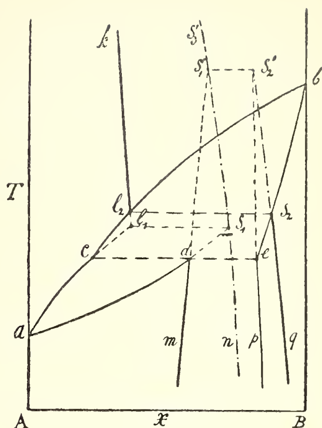


Fig. 4.

Stel dat voor een druk boven het tripelpunt O_1 en beneden het tripelpunt O_3 de T,X-figuur 4 geldt, dan valt, volgens genoemde theorie uit het feit, dat bij hoogeren druk enantiotropie optreedt, de conclusie te trekken, dat *de ligging van het innerlijk evenwicht ten opzichte van het pseudostelsel afhankelijk is van den druk.* Want alleen in dit geval zal b.v. de ligging van de lijn voor het innerlijk evenwicht in de vloeistof, t.o.v. het pseudostelsel met den druk verschuiven, en is deze verplaatsing een zoodanige, dat het punt l_2 zich t.o.v. de pseudo-binaire T,X-figuur omlaag beweegt, dan zal bij een gegeven druk l_2 met c, S_1, met d en S_2 met e samenvallen, of m.a.w. onder dezen druk zullen bij een bepaalde temperatuur (tripelpuntstemperatuur) twee vaste modificaties van het unaire stelsel met elkaar en met hun smelt in evenwicht zijn.

Bij deze temperatuur bezitten beide modificaties dus denzelfden smelt-druk, zoodat deze temperatuur ook kan genoemd worden een overgangstemperatuur onder den smeltdruk.

Verhoogen wij den druk nu nog meer, dan krijgen wij een T,x-figuur als in Fig. 5 is aan- gegeven, waaruit blijkt, dat, terwijl de richting der lijnen voor het innerlijk evenwicht in de vaste phase bij lageren druk het optreden van een stabiel overgangspunt uitsloot, deze thans, bij hoogeren druk, met *noodzakelijkheid* tot een overgangspunt voeren moet. Verder zien wij, dat de vaste phase,

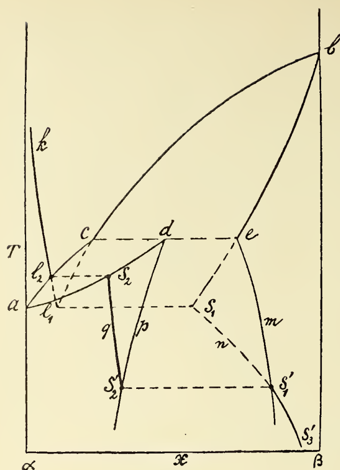


Fig. 5.

die bij het stabiele stolpunt optreedt thans op die mengkristallijn ligt, waarop vroeger de vaste phase van het metastabiele smeltevenwicht lag, en omgekeerd, zoodat de kristalvorm van de vaste phase bij het stabiele stolpunt thans gelijk zal zijn, aan die, waarin zich bij een druk *onder* den overgangsdruk, de metastabiele phase vertoonde.

Bij verdere druksverhooging verschuiven de punten l_2 en s_2 nog meer naar links en het overgangsevenwicht komt steeds dieper onder het smeltevenwicht te liggen.

De P, T-projectie van de punten s_2 en l_2, bij verschillende drukkingen, zal de stabiele smeltlijn vormen, die van de punten s_1 en l_1 de metastabiele, terwijl die van de punten s'_2, s'_1 de overgangslijn vormen zooals in fig. 3 is aangeduid.

Uit het voorgaande volgt dus, dat de overgang van monotropie in enantiotropie zich op eenvoudige wijze door middel van de theorie der allotropie laat verklaren.

Nu doet zich nog de vraag voor, waar de overgangslijn eo_3 een aanvang neemt. Een mogelijkheid is in fig. 3 weergegeven, waaruit volgt dat de overgangslijn in een metastabiel overgangspunt onder den dampdruk O_4 een aanvang neemt. Dit is de opvattingen waartoe de aanname van Ostwald [1]) en Schaum [2]) omtrent het bestaan van een metastabiel overgangspunt *onder den dampdruk* voert. [3]) Nu is het echter de vraag of dit de *eenige* mogelijkheid is. Zooeven is er op gewezen, dat de metastabiele koëxistentie tusschen de twee mengkristalreeksen *md* en *pe* (zie Fig. 4) begrensd is, en aangezien het metastabiele overgangspunt ontstaat, door snijding van de innerlijke evenwichtslijn van de vaste phasen met bovengenoemde mengkristallijnen is het duidelijk, dat het voor zal kunnen komen, dat deze snijding b.v. onder den dampdruk *niet* bestaat.

[1]) Z. f. phys. Chem. 22, 313 (1897).

[2]) Lieb. Ann. 300, 215.

[3] Zie ook Bakhuis Roozeboom, „Die Heterogenen Gleichgewichte" I, 187.

Treedt bij zoo'n geval dan toch bij hoogere druk enantiotropie op, dan zal de overgangslijn metastabiel voortloopen, tot dien druk en die temperatuur, waarbij voor het eerst een snijding tusschen binaire mengkristallijnen en innerlijke evenwichtslijnen plaats heeft, en daar zal de overgangslijn dan plotseling eindigen in een punt, dat de bestaansgrens aangeeft van de koëxistentie tusschen twee vaste phasen, die in innerlijk evenwicht verkeeren, zooals fig. 6 laat zien.

Fig. 6.

Nu is het duidelijk, dat de grondoorzaak van den overgang van monotropie tot enantiotropie uitsluitend hierin gelegen *kan zijn*, dat de ligging van den pseudofiguur méér met den druk verandert dan die der unaire figuur, doch in verreweg de meeste gevallen, n.l. daar, waar de pseudokomponenten verschillend zijn in moleculair-grootten, zal de ligging van de pseudofiguur, minder met den druk verschuiven dan die van het innerlijk evenwicht, en aan deze superpositie zal dan het hier besproken verschijnsel moeten worden toegeschreven.

Ten slotte zij er op gewezen, dat zich buitendien nog bijzonderheden kunnen voordoen, wanneer de innerlijke evenwichtslijn van de vloeistofphase *onder den dampdruk* zoo éénzijdig ligt, dat er onder dezen druk geen metastabiel smeltpunt bestaat. Denken wij ons nu, dat dit geval zich voordoet en de innerlijke evenwichtslijn voor de vloeistofphase, onder den dampdruk, sterk eenzijdig naar rechts ligt, en dat deze lijn zich bij druksverhooging naar links verschuift, dan krijgen wij het volgende: Terwijl

Fig. 7.

onder den dampdruk het verschijnsel van *phasenallotropie* [1]) ontbreekt zal bij hoogeren druk monotropie op kunnen treden.

De metastabiele smeltlijn zal dan b.v. in het geval van Fig. 10 der vorige mededeeling [2]) bij het absolute nulpunt aanvangen, en verder loopen zooals in Fig. 7 is voorgesteld.

Hebben wij daarentegen met het geval Fig. 12 der vorige mededeeling te doen, dan is een *PT*-figuur mogelijk zooals Fig. 8 laat zien.

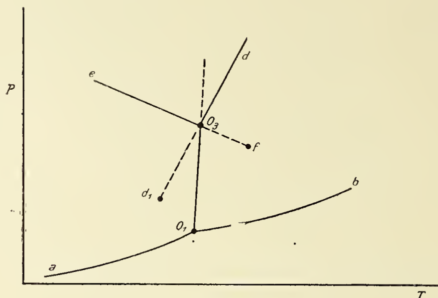


Fig. 8.

Deze overwegingen doen dus de mogelijkheid erkennen, dat onder hoogeren druk enantiotropie optreedt, niettegenstaande het verschijnsel van monotropie *onder den dampdruk* ontbreekt.

Amsterdam, 25 Juni 1914. *Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.*

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens de Heeren A. SMITS en S. C. BOKHORST eene mededeeling aan: „*Over de dampspanningslijnen van het stelsel fosfor.*" II.

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

Het voortgezet onderzoek omtrent den fosfor had ten doel met zekerheid uit te maken of de roode en de violette fosfor als twee verschillende modificaties moeten worden beschouwd, die het verschijnsel van enantiotropie vertoonen, zooals uit de onderzoekingen

[1]) Voor het optreden van een stof in twee of meer gelijksoortige phasen zou men het woord *phasenallotropie* kunnen gebruiken, terwijl dan het optreden van een stof in verschillende molecuulsoorten, waarvoor ik vroeger de naam *homogene allotropie* invoerde, met *moleculaire allotropie* zou kunnen worden aangeduid.

[2]) loc. cit.

van JOLIBOIS[1]) en ook uit onze voorloopige onderzoekingen scheen te volgen.

Ons thans beperkende tot de mededeeling van het resultaat kunnen wij met zekerheid mededeelen, dat het vermeende overgangspunt tusschen rooden en violetten fosfor niet bestaat, en dat er slechts éene vaste stabiele modificatie van den fosfor is gevonden, die in groveren kristallijnen toestand violet, doch in fijn verdeelden toestand rood is.

De dampspanningen van verschillende fosforpraeparaten naderen bij langen verhittingsduur tot bedragen, die met elkaar één kontinue dampspanningslijn vormen.

Een schijnbare discontinuïteit kan onder bepaalde omstandigheden door te snelle opwarming ontstaan. Bevat het praeparaat bij lagere temperatuur n.l. te veel van den meer vluchtigen pseudokomponent, dan worden bij deze lagere temperaturen, doordat de innerlijke evenwichtsinstelling uitblijft, te hooge dampspanningen waargenomen. In de buurt van 450° wordt de innerlijke evenwichtsinstelling echter merkbaar, en daar deze transformatie gepaärd gaat met een dampspanningsvermindering, zal de dampspanningslijn een verloop vertoonen, dat aan een discontinuïteit doet denken. Bij zeer langzaam werken en uitgaande van toestanden, die slechts weinig van innerlijke evenwichtstoestanden konden verschillen, was echter alle discontinuiteit verdwenen.

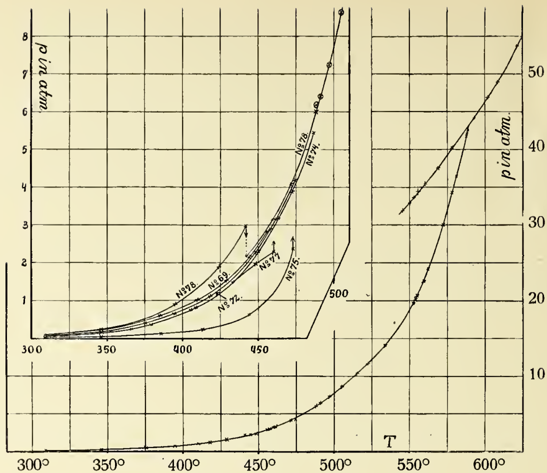
Dit onderzoek leverde tevens een mooie bevestiging van de theorie der allotropie, daar dit met noodzakelijkheid tot de conclusie voerde, dat de stabiele *roode* of *violette* modificatie in der daad komplex is en op zijn minst uit twee, in vluchtigheid sterk verschillende pseudokomponenten, bestaat.

Op grond van de algemeene bekendheid van de benaming *rooden* fosfor willen wij ook deze benaming toepassen op de stabiele modificatie, hoewel, zooals gezegd, deze modificatie in groveren kristallijnen toestand violet is.

Nevenstaande figuur geeft de dampspanningslijn weer, zooals deze na langdurigen arbeid door ons is gevonden, en de volgende tabel geeft de dampspanningen bij verschillende temperaturen, zooals deze uit de dampspanningslijn kunnen worden afgelezen. In een volgende mededeeling zal uitvoeriger op het onderzoek worden teruggekomen.

---

[1]) C. R. **149**, 287 (1909) en **151**, 382 (1910).



Dampspanningslijn van rooden fosfor bepaald door middel van den glasveerindicator.

Temperatuur	Dampspanning in atm.	Temperatuur	Dampspanning in atm.	
300°	0.05	480°	5.0	
325	0.1	490	6.25	
350	0.2	500	7.7	
375	0.4	510	9.4	
400	0.7	520	11.2	
410	0.9	530	13.2	
420	1.15	540	15.65	
430	1.55	550	18.75	
440	1.90	560	22.95	
450	2.45	570	28.6	
460	3.15	580	35.6	
470	4.0	**589.5**	**43.1**	Tripelpunt

Amsterdam, 25 Sept. 1914.

Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.

Scheikunde. — De Heer v. d. Waals biedt namens de Heeren A. Smits en A. H. W. Aten een mededeeling aan: *„De toepassing van de theorie der allotropie op de electromotorische evenwichten.”* III.

(Mede aangeboden door den Heer Holleman.)

Inleiding.

De toepassing van de theorie der allotropie op de metalen leidde noodwendig tot de aanname, dat elk metaal, dat het verschijnsel van phasenallotropie vertoont, verschillende ionensoorten moet bevatten. Deze ionensoorten kunnen, zooals reeds werd opgemerkt, 1°. in samenstelling verschillen, terwijl de electrische lading per atoom dezelfde is; 2°. bij gelijke samenstelling in waardigheid verschillen en 3°. in samenstelling en lading per atoom verschillen.

Bij uitbreiding van de genoemde theorie over de electromotorische evenwichten werd nu aangetoond, dat het unaire electromotorische evenwicht in een Δ, x-figuur van een pseudotoestel thuis behoort, hoe het verband tusschen het unaire en het pseudobinaire stelsel zijn kan en welke verschijnselen zullen moeten optreden, wanneer bij electrolytische oplossing, resp. afscheiding van metalen het innerlijk evenwicht merkbaar wordt verstoord. De verschijnselen der anodische en kathodische polarisatie traden daardoor in een nieuw licht en de passiviteit der metalen ontpopte zich als een verstoring van het innerlijke evenwicht in het metaaloppervlak in de richting van de meest edele ionensoort [1]) welke opvatting reeds bij het orienteerend onderzoek scheen te worden bevestigd [2]).

Zoo was men dus op het gebied der passiviteit der metalen aangeland en werd het wenschelijk van de reusachtig uitgebreide litteratuur omtrent dit verschijnsel kennis te nemen.

De belangrijkste hypotheses, die ter verklaring van dit verschijnsel zijn opgesteld en door Fredenhagen [3]) in een belangrijk overzicht zijn weergegeven, zijn de volgende:

1°. De oxydtheorie van Faraday, die aanneemt, dat passieve metalen met een oxydhuidje bedekt zijn [4]).

---

[1]) Kon. Akad. v. Wet. 22, 642 (27 Dec. 1913).

[2]) Kon. Akad. v. Wet. **22**, 1133, (19 April 1914).

[3]) Z. f. phys. Chem. 63, 1 (1908).

[4]) Faraday heeft zich niet zoo stellig uitgelaten, als men over het algemeen meent. In een brief aan R. Taylor schrijft Faraday uitdrukkelijk [Phil Mag. X 175. Jan. 21 (1837)]: „I have said, (Phil. Mag. IX. 61 1837) that my impression is, that the surface of the metal is oxidized, or else, that the superficial particles of the metal are in such relation to the oxygen of the electrolyte as to be equivalent to an oxydation, meaning by that not an actual oxidation but a relation...

2°. De waardigheidstheorie van KRÜGER-FINKELSTEIN [1]), die eenigszins gewijzigd ook door MÜLLER [2]) wordt aanvaard. Hierin wordt aangenomen, dat de passiveering bestaat uit een verandering van de verhouding tusschen de bestanddeelen van verschillende waardigheid.

3°. De snelheidstheorie van LE BLANC [3]), die onderstelt, dat de passiviteitsverschijnselen hun grond vinden in de geringe snelheid, waarmede de metaalionenvorming zou plaats hebben.

4°. De snelheidstheorie van FREDENHAGEN [4]), MUTHMANN en FRAUENBERGER [5]), welke uitgaan van de onderstelling, dat de passiviteit veroorzaakt wordt door de kleine reactiesnelheid tusschen de anodisch afgescheiden zuurstof en het passiveerbare metaal, waardoor zuurstofbeladingen of oplossingen van zuurstof in metaal ontstaan.

5°. Theorie van GRAVE [6]), die een onder katalytische invloeden staand vertraagd heterogeen evenwicht metaal-electrolyt aanneemt.

Beschouwen wij nu de passiviteit, langs electrolytischen weg ontstaan, dan komt het ons voor, dat men te weinig aandacht aan het *primaire* van het verschijnsel geschonken heeft.

Allereerst toch dient men zich af te vragen, waardoor bij anodische polarisatie van onedele metalen de potentiaalsprong zóó gewijzigd wordt, dat de afscheidingsspanning voor de O_2 wordt bereikt en evenzoo moet men zich de vraag stellen, waarom bij kathodische polarisatie van onedele metalen de potentiaalsprong zóó verandert, dat de afscheidingsspanning voor de H_2 wordt bereikt.

Daar deze verschijnselen alleen *boven een zekere stroomdichtheid* worden waargenomen is het duidelijk, dat het hier om een verstoring gaat, die optreedt, wanneer de electrische stroom met te groote snelheid wordt doorgevoerd.

Wij hebben hier dus met een *snelheidskwestie* te doen en ter verklaring van het primaire van het passiviteitsverschijnsel is dus van den aanvang af de oxydtheorie van FARADAY uit te sluiten.

Wat de theorie van GRAVE aangaat, valt direct op te merken, dat zij reeds bij eerste kennismaking zeer onwaarschijnlijk leek. Immers NERNST heeft aangetoond, dat bij het oplossingsverschijnsel in de grenslaag vast-vloeistof steeds verzadigingsevenwicht heerscht. In verband hiermede zullen wij dus kunnen verwachten, dat dit blijft gelden voor het oplossingsverschijnsel langs electrolytischen weg. Er bestaat geen enkele reden om hier een uitzondering te maken.

[1]) Z. f. phys. Chem. 39, 104, (1902).
[2]) „ „ „ „ 48, 577, (1904). Z. f. Electr. Chem. 11, 755, 823, (1905).
[3]) Chem. News **109**, 63 (1914).
[4]) Z. f. phys. chem. **43**, 1 (1903).
[5]) Sitzber. K. Bayr. Akad. 34, 201 (1904).
[6]) Z. f. phys. chem. **77**, 513 (1911).

Wat nu de tweede theorie betreft, moet opgemerkt worden, dat de waardigheidshypothese, die zij tot grondslag heeft, in de conclusies ligt opgesloten, waartoe de toepassing van de theorie der allotropie op de metalen voert. Deze theorie besluit immers, zooals reeds gezegd, algemeen tot het bestaan van *verschillende ionensoorten in de metaalphasen* en wijst er op, dat *één van de mogelijkheden* deze is, dat de metaalionen *bij gelijke samenstelling slechts in waardigheid verschillen.*

De toepassing van de theorie der allotropie op de heterogene electrolytische evenwichten heeft vervolgens doen zien, dat, wanneer de metaalphase *complex* is, *afgezien van den aard van het verschil tusschen de ionen* de anodische en kathodische polarisatie benevens de passiviteit der metalen kan worden verklaard.

Lijnrecht tegenover deze theorie staan de theoriën 4 en 5 en het is thans duidelijk wat uitgemaakt zal moeten worden. Wij moeten langs experimenteelen weg een antwoord zien te krijgen op de vraag, of het verschijnsel polarisatie en passiviteit zetelt in het scheidingsvlak metaal-electrolyt, zooals de theoriën 4 en 5 zich dat denken of in het metaaloppervlak zelve, zooals de theorie der allotropie waarschijnlijk heeft gemaakt.

Het onderzoek omtrent de complexiteit is daartoe de aangewezen weg. Heeft het experiment de complexiteit bewezen, dan kan men trachten na te gaan of het metaalionen van verschillende waardigheid bezit.

Experimenteel gedeelte.

1. Om na te gaan of het polarisatieverschijnsel en dat der passiviteit in het metaaloppervlak zetelt of niet, scheen het ons het eenvoudigst het metaaloppervlak door chemische reagentia aan te tasten en na te gaan of het daardoor in eigenschappen is veranderd. Wanneer een metaal inderdaad verschillende ionensoorten bevat, zullen deze, zooals reeds vroeger werd opgemerkt, in reactievermogen van elkaar verschillen, en daardoor zal een aantasting een verandering van de samenstelling in het metaaloppervlak tengevolge kunnen hebben, en wel in den zin van een veredeling. Nu is echter van te voren in te zien, dat het onderzoek in deze richting alleen dan succes zal hebben, wanneer het innerlijk evenwicht in het metaaloppervlak in contact met den electrolyt zich langzaam genoeg instelt. Stelt zich dit evenwicht met zéér groote snelheid in, dan zal natuurlijk geen verstoring kunnen intreden al verschillen de ionen-soorten ook sterk in reactievermogen.

Bij ons vorige onderzoek omtrent de polarisatie bleek, dat de metalen *Ag*, *Cu*, *Pb* uiterst weinig polariseerbaar zijn, waaruit wij

afleidden, dat deze metalen zich snel in innerlijk evenwicht stellen. Het etsen van deze metalen beloofde dus weinig succes. Geheel in overeenstemming met onze verwachtingen bleek dan ook, dat de potentiaalsprong *metaal* — $^1/_{10}$ *norm.-zoutoplossing* bij deze metalen door voorafgaande etsing niet was te veranderen.

Om dit na te gaan werd de aan een platinadraad bevestigde electrode van het te onderzoeken metaal met zuur geëtst, en daarna snel met water afgespoeld. Deze electrode werd vervolgens in een $^1/_{10}$ norm. zoutoplossing gedompeld en in draaiende beweging gebracht, waarna zoo spoedig mogelijk de potentiaal t.o.v. een $^1/_{10}$ N. calomel-electrode werd gemeten.

Toen de bovengenoemde metalen, zooals verwacht werd, een negatief resultaat hadden opgeleverd, werden de metalen *Co*, *Ni*, *Cr* en *Fe* onderzocht met het volgende resultaat:

Metaal	Potentiaalverhooging door etsen	
Co	door HCl	0,108 V
	„ H_2SO_4	0,109 „
	„ HNO_3	0,107 „
Ni	door HCl	0,04 V
	„ HNO_3	0,10 „
	„ Br-water	0.00 „
Cr	door HNO_3	1,00 V
	„ Br-water	0,60 „
Fe	door HNO_3	ruim 1,00 V

Uit deze tabel volgt, dat deze metalen t. o. waarvan uit het polarisatieverschijnsel werd afgeleid, dat zij zich veel minder snel in innerlijk evenwicht stellen dan *Ag* enz., door beitsen met zuren inderdaad *edeler* worden, zooals werd verwacht.

Deze tijdelijke verandering van den potentiaalsprong in de edele richting moet haar grond vinden in een verandering in het metaaloppervlak, en het is dus volkomen duidelijk, dat de theoriën 3, 4 ons hier niet kunnen helpen.

Tevens werpen zij een eigenaardig licht op de theorie van Grave.

Deze denkt, dat het heterogene evenwicht metaal-electrolyt gemakkelijk kan worden vertraagd, doch dat de waterstof een positieve katalytische invloed op het heterogene evenwicht uitoefent. IJzer zou volgens hem passief worden door onttrekking van de opgeloste waterstof, hetgeen bij anodische polarisatie zou gebeuren. Nu is waterstof, speciaal in ionentoestand zéér zeker een katalysator voor den overgang passief → actief, maar het is volkomen onjuist om daaruit af te leiden dat waterstof het *heterogene* evenwicht katalyseert. Daarbij is het van belang er met nadruk op te wijzen, dat men volgens de theorie van Grave allerminst zou kunnen verwachten, dat men door etsen met HCl *of* H_2SO_4, waarbij het metaal waterstof kan opnemen, een *veredeling* van het metaaloppervlak kan verkrijgen. Wij hebben hier te doen met een verschijnsel, dat door de positief katalytischen invloed van de waterstof op de innerlijke transformaties, in het metaal oppervlak, niet kan worden tenietgedaan.

Verder namen wij met ijzer nog de volgende o.i. zeer belangrijke proef. Een aan een platinadraad geklonken ijzerelectrode werd de eene keer door anodische polarisatie passief gemaakt en een andere keer door dompeling in sterk salpeterzuur. Beide keeren werd de potentiaal van deze passieve toestanden van de ijzerelectrode in $^1/_{10}$ N. $FeSO_4$-oplossing gedompeld t. o. v. $^1/_{10}$ norm. calomel gemeten, waarbij het volgende bleek.

De potentiaalsprong van het passieve ijzer, zoowel na anodische polarisatie als na beitsen met sterk HNO_3 neemt aanvankelijk vrij snel af, blijft dan eenigen tijd konstant en daalt dan weer snel. Wij vergeleken nu in beide gevallen den tijdelijk konstanten potentiaalsprong van de sneldraaiende electrode en daarbij vonden wij het volgende:

Opmerkingen	Spanning van het konstante deel van den potentiaal van passief ijzer
Passiviteit door anodische polarisatie ontstaan	+0,20 V t.o.v. $^1/_{10}$ Norm. Calomel electrode
Passiviteit door aantasten met sterk HNO_3 ontstaan	+0,205 V t.o.v. $^1/_{10}$ Norm. Calomel electrode

Uit deze proef kon dus de belangrijke conclusie worden getrokken, dat beide passieve toestanden dezelfde zijn.

Tenslotte mogen wij aan het einde van deze proevenreeks reeds besluiten, dat uit het feit, dat, waar anodische veredeling werd waargenomen, ook etsveredeling is te constateeren, volgt, dat beide

verschijnselen uit een en hetzelfde gezichtspunt zullen moeten verklaard worden, zooals de theorie der allotropie mogelijk maakt.

2. Daar de ingeslagen weg succes beloofde, hebben wij de wijze van proefneming zoodanig veranderd, dat wij nog grootere effecten konden verwachten.

Het doel was nu de metalen aan te tasten, *terwijl* zij in de zoutoplossingen waren gedompeld en gelijktijdig de potentiaal t. o. v. de calomel-electroden te meten.

Zeer handig gaat dit met broomwater, waarmede in sommige gevallen enorme effecten werden verkregen, en tevens bij Ni een katalytischen invloed van Br-ionen werd ontdekt.

Nikkel.

De eerste proef werd genomen met een schroefvormige Ni-electrode, die door een motor in sneldraaiende beweging werd gehouden en dus tevens als roerder diende. Het resultaat was het volgende.

Ni-electrode in 100 cm³ $^1/_{10}$ N. Ni $(NO_3)_2$-oplossing.

Opmerkingen	Potentiaal van den Ni-electrode t.o.v. $^1/_{10}$ Norm. Calomel-electrode
Aanvangswaarde	+ 0,15 V
met 1 druppel Br-water	+ 0,44 „
„ 3 druppels „	+ 0,51 „
„ 5 „ „	+ 0,64 „
„ 7 „ „	+ 0,67 „
„ 3 cm³ „	+ 0,80 „
	Thans trad een vrij snelle daling van den potentiaal in. Na 4 minuten is de potentiaal konstant + 0,42 V
Tenslotte worden 2 druppels zuiver Br. toegevoegd	+ 0,428 „

In de eerste plaats volgt uit deze tabel, dat toevoeging van broomwater de potentiaal van het nikkel aanvankelijk met ongeveer 0,65 Volt doet stijgen. Daarna wordt een maximum bereikt, waarna een aanzienlijke daling optreedt. Verder zien wij dat, toen, nadat de potentiaal niet meer veranderde, de broomconcentratie tot verzadiging

werd opgevoerd door drie droppels broom toe te voegen, de potentiaal van het Ni slechts uiterst weinig meer veranderde.

Dit zeer merkwaardige resultaat[1]) deed ons vermoeden, dat de verstoring van het innerlijk evenwicht door de inwerking van het broom veroorzaakt, katalytisch wordt beïnvloed door Br′-ionen, bij de etsing van het metaal ontstaan. Bij zekere Br′-ionen-concentratie is de positieve katalytische werking der Br′-ionen zoo groot, dat zij de verstorende werking van het broom juist kan kompenseeren, en daar de Br′-ionen-concentratie voortdurend toeneemt, zal daarna een sterke daling moeten optreden. Vergroot men nu de broomconcentratie in sterke mate, dan wordt zoowel de verstorende werking als de katalytische werking sterk vergroot, waarna de toestand vrijwel stationnair *kan* worden, en toevoeging van méér broom heeft geen of weinig invloed meer. Om deze onderstelling te toetsen werd eerst de potentiaal van het Ni door broomwater opgevoerd en toen KBr toegevoegd met het volgende resultaat:

Ni-electrode in 100 cm³ $^1/_{10}$ Norm. $Ni(NO_3)_2$-oplossing.

Opmerkingen	Potentiaal van den Ni-electrode t.o.v. $^1/_{10}$ Norm. Calomel-electrode
Aanvangstoestand	+ 0,07 V
Met 5 druppels Br-water	+ 0,52 „
„ 10 „ „	+ 0,64 „
„ 2 cm³ N.KBr oploss.	+ 0,24 „
„ 2 druppels zuiver Br	+ 0,35 „
	Hierna treedt weer langzaam een geringe daling op.

Wij zien dus hieruit, dat toevoeging van KBr den potentiaal van Ni inderdaad sterk deed dalen, maar nu was het om meerdere zekerheid omtrent de beteekenis van het verschijnsel te krijgen, noodig na te gaan, in hoeverre Ni zich hier gedroeg als een Broom-electrode.

Daartoe werd in dezelfde Ni-nitraat-oplossing, behalve een Ni-electrode ook nog een Pt-electrode, met Pt-zwart bedekt, geplaatst en nu na

[1]) Met een in vacuo uitgegloeide Ni-electrode werd hetzelfde resultaat verkregen, waaruit volgt, dat mogelijke opgeloste waterstof geen invloed op het verschijnsel uitoefent.

toevoeging van Br-water de potentiaal van de Ni- en van de Broomelectrode bepaald.

Hierbij vonden wij het volgende:

Ni- en Pt-electroden gedompeld in 100 cm³ N. Ni $(NO_3)_2$-oplossing.

Opmerkingen	Potentiaal van den Ni-electrode t. o. v. $^1/_{10}$ N. Calomel electrode	stijging	Potentiaal van den Br-electrode t. o. v. $^1/_{10}$ N. Calomel electrode	stijging
Aanvangswaarde	— 0,33[1] V		— 0,03 V	
		> 0,60 V		> 0,85 V
Met 10 druppels Br-water	+ 0,27 „		+ 0,82 „	
		> 0,31 „		> 0,02 „
„ 1 cm³ „	+ 0,58 „		+ 0,84 „	
		> 0,04 „		> — 0,01 „
„ 3 „ „	+ 0,62 „		+ 0,83 „	
		> — **0,16** „		> — **0,04** „
„ 1 „ N. KBr-oplossing	+ 0,46 „		+ 0,79 „	
		> — 0,05 „		> — 0,04 „
„ 4 „ „ „	+ 0,41 „		+ 0,75 „	
		> — 0,84 „		> — 0,79 „
„ 1 „ „ Na-thiosulfaat	— 0,43 „		— 0,04 „	

Van een onaantastbaar metaal, dat zich als broomelectrode gedraagt kan men volgens de formule:

$$V_{met.} - V_{oploss.} = \Delta = \Delta_0 + 0{,}058 \, log^{10} \frac{\sqrt{C_{Br_2}}}{C_{Br'}}$$

verwachten, dat de toevoeging van de eerste kleine hoeveelheid broom een sterke toename van den potentiaalsprong ten gevolge hebben zal, terwijl een daaropvolgende vermeerdering van de broomconcentratie een veel kleiner invloed moet uitoefenen. Onze broomelectrode vertoonde dit gedrag zeer duidelijk; de eerste 10 druppels broomwater deden de potentiaal 0,85 volt stijgen, terwijl de daaropvolgende toevoegende van 1 cm³ resp. van 3 cm³ broomwater de potentiaal praktisch niet meer veranderde. Vergrooting van de Br'-ionen-concentratie moet de potentiaalsprong der broomelectroden weer doen dalen, en ook dit werd waargenomen. Door toevoeging van 1 cm³. N.KBr-oplossing daalde de potentiaal 0.04 volt. Dat deze daling niet sterker was moet hieraan worden toegeschreven, dat bij de inwerking van Broom op nikkel reeds broomionen waren ontstaan.

Ten slotte hebben wij door toevoeging van Na-thiosulfaat al het broom weggenomen en daarbij daalde de potentiaal dan ook tot — 0.04 V., hetgeen ongeveer de aanvangswaarde was. Vergelijken wij nu met dit gedrag het gedrag van de Ni-electrode, dan merken

[1]) Deze negatieve waarde is toe te schrijven aan den katalytischen invloed bij de vorige proef door KBr uitgeoefend.

wij op, dat de toevoeging van de *eerste* hoeveelheid broom een kleineren invloed heeft, dan bij de broom-electrode, en dat de toevoeging van meer broom hier een veel grooteren invloed heeft, dan bij de broom-electrode.

Terwijl de potentiaal van de broomelectrode door meerdere toevoeging van Broom tot 3 cm^3. *niet meer* verandert, nam deze bij de nikkelelectrode nog met 0.34 V. toe, zoodat de totale stijging 0.95 V. bedroeg.

En verder zien wij, dat, terwijl de toevoeging van KBr bij de broomelectrode een daling van slechts 0.04 V. bewerkte, deze bij de nikkel-electrode *vier maal* zooveel, n.l. 0.16 V bedroeg.

Dit alles wijst er op, dat de nikkelelectrode bij de hier vermelde proeven zich in 't geheel niet gedraagt als een broom-electrode, hetgeen trouwens ook niet te verwonderen is, daar het Br de Ni-electrode vrij sterk aantast.

Het is dus duidelijk, dat wij *hier* met een zéér bijzonder gedrag van het metaal zelve te maken hebben, en dat de verklaring, zooals reeds werd vermoed, deze moet zijn, dat bij de inwerking van broom op nikkel een verstoring van het innerlijk evenwicht in het metaaloppervlak plaats grijpt, in de meer edele richting, en dat deze verstoring door toevoeging van Br-ionen wordt verminderd, waaruit volgt, dat broomionen een positief katalytische werking uitoefenen. Het resultaat is, dat wij hier door chemische inwerking een groote en *continu* verloopende verstoring van het innerlijk evenwicht in het metaaloppervlak hebben waargenomen, in dezelfde richting als gevonden is bij anodische polarisatie. Het electrolytisch oplossen van metalen is echter zéér zeker het meest doeltreffende middel om het innerlijk evenwicht in het metaal te verstoren, en zoo werd op deze wijze bij Ni een anodische polarisatie van 1.88 V. waargenomen, die na verbreking van den stroom nog 0.95 V. bedroeg, een waarde die ongeveer met de thans gevondene goed overeenstemt. Daar de verstoring door Br teweeggebracht tijdens het afspoelen van de electrode, met water, weer wordt opgeheven hadden de voorafgaande etsproeven met Br een negatief resultaat.

Chroom.

Van alle andere metalen, die wij tot heden onderzochten, sluit het chromium zich het dichtst bij Ni aan.

De volgende tabel geeft het resultaat weer, dat verkregen werd, wanneer aan een draaiende chroomelectrode, gedompeld in een $^1/_{10}$ N.$CrCl_3$-oplossing, broom werd toegevoegd.

Cr-electrode in 100 cm³ $^1/_{10}$ norm. $CrCl_3$-oplossing.

Opmerkingen	Potentiaal van den Cr-electrode t.o.v. $^1/_{10}$ norm. Calomelelectrode
Aanvangstoestand met actief chroom [1]	— 0,26 V
met 3 druppels Br-water	— 0,08 „
	daalt daarop weer langzaam tot
	— 0,24 V
met 1 cm³ Br-water	+ 0,62 „
	stijgt in een paar minuten tot
	+ 0,79 V
met 2 cm³ Br-water	+ 0.79 „
met 1 cm³ N. KBr-oplossing	+ 0,78 „

Vervolgens werd de vorige proef herhaald met een oplossing van $Cr(NO_3)_2$ met het volgende resultaat:

Opmerkingen	Potentiaal van den Cr-electrode t.o.v. $^1/_{10}$ Norm. Calomelelectrode
Aanvangstoestand	— 0,35 V
met 9 druppels Br-water	+ 0,73 „
„ 1 cm³ N. KBr-oplossing	+ 0,74 „

In de eerste plaats zien wij hieruit, dat de chroomelectrode een buitengewoon sterke veredeling ondergaat, waarbij het metaal, zooals wij konden konstateeren, *passief* wordt. Door 1 cM³ broomwater stijgt de potentiaal ruim 1 Volt. Verder zien wij, dat toevoeging van KBr geen invloed heeft op den Cr.-potentiaal, hetgeen eenerzijds bewijst, dat chroom zich hier *niet* als broomelectrode gedraagt, en anderzijds, dat Br'-ionen geen katalytischen invloed op de instelling van het metaalevenwicht uitoefenen. De metalen *Co*, *Al* gaven veel kleinere verhooging van den potentiaal bij aantasten met Broom.

Op dit gedrag komen wij later terug.

IJzer.

Het metaal ijzer leverde een merkwaardig resultaat op. De poten-

[1] Het chroom, zooals men dat in den handel vindt, is passief en kan, zooals HITTORF vermeldt, geactiveerd worden door verhitting met sterk HCl. Z. f. phys. Chem **25**, 729 (1898) en **30**, 481 (1889).

tiaal van een draaiende ijzer-electrode in 100 cM³ $^1/_{10}$ N $Fe Cl^3$ gedompeld, kon *noch door toevoeging van broom tot verzadiging toe, noch door toevoeging van een oplossing van N.KBr beïnvloed worden.*

Dit merkwaardige resultaat moet op de volgende wijze worden verklaard. Zooals wij spoedig zullen zien, wordt ijzer sterk aangetast door een oplossing van $Fe Cl_3$, en bij dit aantasten wordt het ijzer *edeler*. Nu tast Br. het ijzer ook vrij sterk aan, en deze aantasting zou ongetwijfeld eveneens tot een veredeling van het ijzeroppervlak leiden. Blijkbaar is nu echter de verstoring, die bij aantasting door Br te voorschijn geroepen zou worden, kleiner dan die veroorzaakt door $Fe Cl_3$, waardoor bij de zooeven gemelde proef het toevoegen van Br natuurlijk geen invloed hebben kon. Wat hier verder volkomen duidelijk wordt bewezen is dit, dat het ijzer zich tengevolge van de aantasting *absoluut* niet als broomelectrode gedragen kan.

Dit is geheel in overeenstemming met hetgeen thans door ons gevonden is, dat nl. een veredeling van den potentiaal van een metaal-electrode, door toevoeging broom veroorzaakt aan een verstoring van het innerlijk metaalevenwicht moet worden toegeschreven, wanneer het metaal althans door broom wordt aangetast.

Daar chloor sterker op ijzer inwerkt dan bromium, werd verwacht, dat, wanneer de vorige proef inplaats van met broom, met chloor werd herhaald, een duidelijke verhooging van den ijzerpotentiaal gevonden zou worden. Zooals de volgende tabel laat zien was dit inderdaad het geval.

Fe-electrode in 100 cm^3N.$FeCl_3$-oplossing.

Opmerkingen	Potentiaal van den Fe-electrode t.o.v. $^1/_{10}$ Norm. Calomel electrode	
Fe in Norm. $FeCl_3$-oplossing	— 0,292 V	> 0,108 V
by chloor doorleiden	— 0,184 „	

Wij kunnen er zeker van zijn, dat het ijzer, dat sterk door chloor wordt aangetast zich hier niet als chloorelectrode heeft kunnen gedragen, en dat dus deze proef bewijst, dat het ons hier is gelukt ook bij het ijzer het innerlijk evenwicht in het oppervlak te verstoren.

Een ander verschijnsel, dat zich volkomen met deze opvatting laat rijmen en ook reeds door FINKELSTEIN [1]) is waargenomen, is

[1]) Z. f. phys. Chem. **39**, 91 (1901).

gelegen in het electromotorisch gedrag van ijzer t.o.v. oplossingen, die een wisselend gehalte aan ferro en ferri-ionen bevatten, zooals uit de volgende tabel blijkt.

Fe-electrode in oplossingen met wisselende verhouding $\frac{\text{ferrozout}}{\text{ferrizout}}$.

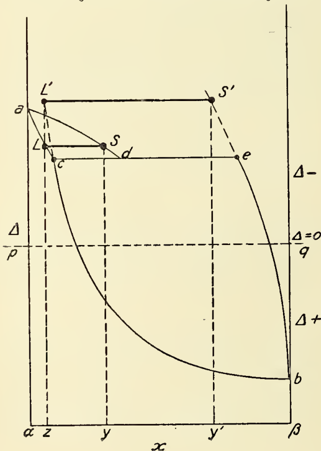
Opmerking	Potentiaal van den Fe-electrode t. o. v. $^1/_{10}$ N. Calomel electrode
Fe-electrode in 1 N. Ferrosulfaat	— 0,622 V
„ ½ N. Ferro + ½ N. Ferrizout	— 0,400 „
in 1 N. Ferrisulfaat	— 0,292 „

Zooals in de inleiding werd gezegd, dient eerst de complexiteit bewezen te worden, en daarna kan men trachten uit te maken, of de ionen in waardigheid verschillen.

De theorie der allotropie zag reeds in het anodische polarisatieverschijnsel van ijzer een duidelijk experimenteel bewijs en thans is door de aantastingsproeven het eerste o. i. onomstootelijke bewijs geleverd.

En nu dit stadium is bereikt, treedt het electromotorische gedrag van ijzer t. o. v. oplossingen met een wisselend gehalte aan ferro- en ferri-ionen in een ander licht.

Nu wij n.l. weten, dat ijzer verschillende metaalionen bevatten moet, ligt het voor de hand te beproeven, of de waargenomen verschijnselen van uit het nieuwe gezichtspunt te verklaren zijn onder de aanname, dat ijzer ionen van verschillende waardigheid bevat. En inderdaad, voor zoover wij thans het gebied der waarnemingen kunnen overzien, slaagt deze poging volkomen.



Ontwerpen wij voor het stelsel Fe-electrolyt een Δ,x Fig. op de wijze, zooals reeds door een van ons is aangegeven, dan is het in Fig. 1 geteekende verband, tusschen het pseudobinaire

en het unaire stelsel, met de experimenteele feiten goed in overeenstemming.

Het stabiele unaire electromotorische tweephasen-evenwicht wordt aangegeven door de oplossing L en de vaste phase S. Deze vaste phase bevat dus zeer veel van de minder edele pseudokomponent α. Het metastabiele unaire electromotorische tweephasenevenwicht is aangeduid door de oplossing L' en de vaste phase S'.

Door anodische polarisatie zal, zooals reeds vroeger werd uiteengezet, de metaalphase S zich langs Sd naar omlaag bewegen, en dus edeler worden, terwijl het metaaloppervlak bij kathodische polarisatie zich langs Sa omhoog zal bewegen, dus minder edel worden zal.

Het stabiele unaire electromotorische evenwicht eischt een electrolyt, die naast ferro-ionen (α) slechts uiterst weinig ferri-ionen (β) bevat. Dompelt men nu ijzer in een oplossing van ferrichloride, dan tracht het stelsel zich in unair electromotorisch evenwicht te stellen, waarbij men zich kan voorstellen, dat de metaalphase ferro-ionen in oplossing zendt, terwijl ferri-ionen uit de oplossing op het metaal worden neergeslagen.

Zooals uit de Δ,x Fig. volgt, zou een oplossing, die veel ferri-ionen bevat alleen bij veel minder negatieve potentiaal van het ijzer in pseudo-electromotorisch evenwicht met het ijzer kunnen zijn. Er zal dus een streven zijn de electrolyt rijker te doen worden aan ferro-ionen en het metaal aan ferri-ionen, maar zoolang de unaire evenwichtssamenstelling nog niet is bereikt, zal de ijzerpotentiaal een te kleine negatieve waarde bezitten, zooals ook werd waargenomen.

Verder is in te zien, dat de negatieve waarde van den ijzerpotentiaal in een oplossing van ferrosulfaat zal moeten toenemen, wanneer men tijdens de meting de ferri-ionen zooveel mogelijk praecipiteert.

Dit volgt ook inderdaad uit de volgende tabel.

Aanvangspotentiaal van Fe in $^1/_{10}$ N. $FeSO_4$-oploss. [1]					= — 0,538 V
Potentiaal	„	idem	„	met een weinig NH_4CNS	= — 0,578 „
„	„	idem	„	„ „ H_3PO_4	= — 0,569 „
„	„	idem	„	„ „ NH_4 oxalaat	= — 0,555 „

Door het ferri-ion weg te nemen, wordt het ijzer dus duidelijk onedeler.

Het is hier de plaats om er op te wijzen, dat bij de zooeven genoemde etsproeven met chloor, deze stof waarschijnlijk slechts indirect etsing heeft veroorzaakt. Het is n.l. zéér goed mogelijk, dat de werking van het chloor daarin heeft bestaan, dat het door het ijzer uitgezonden ferro-ion onmiddellijk in het ferri-ion wordt omgezet,

[1]) Deze oplossing bevatte spoortjes ferrizout.

waardoor de electrolyt zoover mogelijk van de samenstelling van het unaire electromotorische evenwicht verwijdert blijft en de electrolyt daardoor haar maximale etsende werking t.o.v. de ijzerelectrode verkrijgt.

In dit geval zou het chloor dus indirect een vergrooting van de innerlijke evenwichtsverstoring bewerken. Wat hier voor ijzer niet onwaarschijnlijk is, kan ook bij nikkel bij de proef met bromium het geval zijn, wanneer het nikkel n.l. ionen van verschillende waardigheid bezit, doch dit is nog niet met zekerheid te zeggen.

Buitendien geeft deze Fig. een verklaring van het discontinue verloop van den potentiaal, wanneer passief ijzer, in een ijzerzoutoplossing gedompeld, in den actieven vorm overgaat.

IJzer, dat door anodische polarisatie of door aantasten met sterk HNO_3 in den passieven toestand is overgegaan is oppervlakkig sterk veredeld en de potentiaal bezit zelfs een positieve waarde. De samenstelling van het oppervlak van passief ijzer komt dus overeen met een punt op de lijn *eb* en wel beneden de lijn $\Delta = 0$.

Dompelt men nu dit passieve ijzer in een oplossing van ferrosulfaat dan zullen transformaties optreden, waardoor het unaire electromotorische evenwicht wordt genaderd, en terwijl de potentiaal daalt, beweegt zich het metaaloppervlak langs *be* omhoog, totdat het in *e* aangekomen is. Hier moet een tweede metaalphase optreden nl. *d* en zoolang beide metaalphasen naast elkaar aanwezig zijn, blijft de potentiaal van het metaal konstant. De phase *e* moet zich geheel in *d* omzetten, en wanneer dit is geschied, daalt de potentiaal verder, totdat het unaire electromotorische evenwicht is bereikt en de metaalphase oppervlakkig in *S* is getransformeerd.

Dit is juist het gedrag dat door vele anderen en ook door ons is waargenomen. Volgens onze metingen moet het driephasenevenwicht *c d e* liggen bij $+ 0{,}20$ V. t. o. v. $^1/_{10}$ N. calomelelectrode. De stippellijn $\Delta = 0$ ligt hier dus niet juist, maar moet tusschen *LS* en *c d e* worden gedacht.

Ook wij vonden, dat de overgang passief—actief door $H^{\cdot}$-ionen wordt versneld en daarom zijn wij verplicht aan te nemen, dat de waterstof een versneller is voor de innerlijke transformaties in het metaal, zooals ook de ionen der halogenen dit zijn. Bij behandeling met sterk HNO_3 en bij anodische polarisatie wordt de waterstof oppervlakkig weggenomen, en daardoor is de innerlijke transformatie aanvankelijk sterk vertraagd zoodat de sterk metastabiele toestand, dien wij passief ijzer noemen, eenigen tijd kan worden waargenomen.

Door diffusie van de waterstof, van binnen naar het oppervlak, zal het passieve ijzer, aan de inwerking van sterk HNO_3 of anodische

polarisatie onttrokken, spoedig weer in den actieven vorm overgaan.

Resumeerende komen wij dus tot het volgende besluit.

1°. De oxydtheorie van FARADAY, die reeds door anderen voldoende weerlegd scheen, kan geen verklaring geven van het *ontstaan* der passiviteit. Is een metaal eenmaal passief, dan zal het zich ongetwijfeld bij anodische polaristie met een oxydhuidje kunnen bedekken, doch de vorming van dit huidje is een secundair verschijnsel.

In het midden latende of bij anodische polarisatie zuurstofbeladingen een zekere verhooging van den potentiaal veroorzaken, dient er op gewezen te worden, dat juist het *ontstaan* van deze gasbeladingen moet worden verklaard. Alleen wanneer het metaal tijdens den stroomdoorgang een verhooging van den potentiaal ondergaat en de afscheidingsspanning van de O_2 wordt bereikt, kunnen deze gasbeladingen ontstaan, en daarom zal een theorie, die het verschijnsel der passiviteit verklaren wil van deze potentiaalstijging rekenschap moeten geven.

Hieruit volgt dus, dat de theorie van FREDENHAGEN, MUTHMANN, FRAUENBERGER en anderen het essentieele van het passiviteitsverschijnsel juist onbesproken laten.

3. Onze proeven hebben bewezen, dat het verschijnsel der passiviteit in het metaal zelf zetelt en dat, ofschoon dit verschijnsel zeer zeker een vertragingsverschijnsel is, deze vertraging niet, zooals LE BLANC meent, een vertraging der ionenhydratatie in den electrolyt is, doch een vertraging der ionentransformaties in het metaal oppervlak.

4. Het is volkomen juist, zooals GRAVE beweert, dat waterstof de instelling van het electromotorische evenwicht versnelt. Dat de waterstof de instelling van het *heterogene* evenwicht metaal-electrolyt zou versnellen, is een onaannemelijke onderstelling.

De waterstof versnelt het instellen van het homogene innerlijke evenwicht, doch is dikwijls niet in staat gebleken de evenwichtsverstoring, door etsen ontstaan, op te heffen.

5. Wat de opvatting van FINKELSTEIN (KRÜGER) aangaat, zou men kunnen zeggen, dat deze ligt opgesloten in de nieuwe beschouwingswijze, waartoe de theorie der allotropie heeft geleid, maar dat genoemde waarnemers de diepere beteekenis en de draagkracht van hun aanname niet inziende, niet in staat waren hun denkbeeld tot een theorie uit te werken.

6. De beschouwingswijze van W. J. MÜLLER, zich alleen daarin van die van FINKELSTEIN (KRÜGER) onderscheidende, dat aangenomen werd, dat de toestanden van verschillende waardigheid verschillende phasen vormen, is theoretisch onjuist en heeft daardoor evenmin tot iets geleid.

7. De in de litteratuur vermelde bruikbare experimenteele gegevens omtrent passiviteit, evenals de hier beschreven nieuwe resultaten op dit gebied zijn alle op ongedwongen wijze te verklaren, door toepassing van de theorie der allotropie op de electromotorische evenwichten.

Anorg. Chemisch Lab. der Universiteit.
Amsterdam, 25 Sept. 1914.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van den Heer F. E. C. SCHEFFER: „*Over ontmenging in een binair stelsel, waarbij de driephasendruk grooter is dan de som van de dampspanningen der beide componenten.*"

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

1. Bij mijn onderzoek over het systeem hexaan-water deed zich het merkwaardige verschijnsel voor, dat de driephasenspanning van beide vloeistoflagen naast gas grooter bleek te zijn dan de som van de dampspanningen van zuiver hexaan en zuiver water [1]). Duidt men de spanningen van de zuivere stoffen bij eene bepaalde temperatuur aan door P_1 en P_2, den driephasendruk door P, dan is bij temperaturen, welke niet al te ver van het kritisch eindpunt zijn verwijderd:

$$P > P_1 + P_2.$$

Indien men bij een dergelijk evenwicht van „partiaaldrukkingen" kon spreken, zou dit resultaat onmogelijk zijn. Een bewijs hiervoor vindt men in de Thermodynamik van VAN DER WAALS-KOHNSTAMM, dat echter alleen geldig is, wanneer de verzadigde dampen de gaswetten volgen [2]). Zijn de gaswetten voor de gasphasen niet geldig, m. a. w. bezitten de gassen oppervlaktelagen, dan vervalt het bewijs en de uitspraak, dat de driephasendruk steeds kleiner moet zijn dan de som der dampspanningen van de componenten, geldt dus slechts voor verdunde verzadigde dampen.

In mijne verhandeling over het systeem hexaan-water heb ik aangetoond, dat de strijd met de tweede hoofdwet, welke men op het eerste gezicht in het waargenomen verschijnsel zou kunnen vermoeden, slechts eene schijnbare is. Men zou immers geneigd kunnen zijn als volgt te redeneeren: Als het driephasenmengsel zulk een hoogen druk bezit, dan zal de drukking, door de water- en de

[1]) Deze Verslagen. **22**. 427. (1913).
[2]) Thermodynamik. II. S. 476.

hexaanmoleculen uitgeoefend, of althans die van één van beide, grooter moeten zijn dan de drukking van waterdamp, resp. hexaandamp boven de zuivere componenten. Brengt men derhalve het driephasenmengsel door middel van een semipermeabele membraan in contact met zuiver hexaan of zuiver water onder hun eigen dampdruk, dan zal er hexaan of water door de semipermeabele membranen uit het driephasenmengsel gaan naar de zuivere vloeistof. Men zou dan splitsing van het driephasenmengsel krijgen, terwijl juist omgekeerd uit zuiver water en zuiver hexaan zich vanzelf de zoo hooge driephasendruk instelt. Dit is in strijd met de tweede hoofdwet.

In de geciteerde verhandeling heb ik aangetoond, dat de conclusie, dat het driephasenmengsel door een voor water permeabele membraan water zal uitstooten, werkelijk juist is en dat waarschijnlijk m.m. voor hexaan het tegengestelde zal gelden. De fout in de bovenvermelde redeneering schuilt derhalve alleen in de allerlaatste conclusie. Ik heb er l.c. op gewezen, dat het wel degelijk mogelijk is, dat twee vloeistoffen, elk onder eigen dampdruk zich van zelf partieel mengen tot een driephasenmengsel, dat de eigenschap bezit zich door semipermeabele membranen weer te laten ontmengen in de zuivere componenten; dat dit geen strijd met de tweede hoofdwet levert, maar dat dit verschijnsel zich m.i. integendeel veelvuldig zal voordoen, ook bij systemen. die het bijzondere gedrag, dat aan het hoofd van deze verhandeling vermeld werd, niet vertoonen. Zoo zullen oplossingen van in water moeilijk oplosbare gassen, wanneer ze osmotisch in contact gebracht worden met zuiver water van de verzadigde spanning, stellig water uitstooten. Met onze theoretische beschouwingen komt het waargenomen verschijnsel dus niet in conflict.

2. Om een antwoord te krijgen op de vraag, of het systeem hexaan-water in het optreden van een driephasendruk, welke grooter is dan de som der dampspanningen van de componenten, een exceptioneel gedrag vertoont, heb ik een aantal andere systemen onderzocht in de hoop het merkwaardige verschijnsel ook daar terug te vinden. Allereerst heb ik daartoe het systeem pentaan-water gekozen. Het pentaan, dat mij ten dienste stond, was echter „normaal pentaan" van Kahlbaum, dat geen zuiver normaal pentaan is, maar een mengsel van normaal- en isopentaan, dat zich slechts met groot stofverlies en opoffering van zeer veel tijd laat scheiden, doordat de kookpunten van beide stoffen dicht bij kamertemperatuur liggen en slechts weinig verschillen. (ruim 8 graden). Dit geringe verschil in kookpunt brengt echter mede, dat het petaanmengsel zich vrijwel als een zuivere enkelvoudige stof gedraagt; de isotherme druktrajecten

bij condensatie zijn gering. Ik heb daarom van de scheiding der beide pentanen afgezien en de dampspanningen van het pentaanmengsel en van zuiver water vergeleken met de driephasenspanning van een pentaan-watermengsel. Het is duidelijk, dat zoowel het pentaanmengsel als het driephasenmengsel bij constante temperatuur een van het volume afhankelijke spanning moet bezitten, maar ook de driephasenspanning bleek slechts weinig van het volume afhankelijk te zijn. Om de vergelijking der drukkingen zoo zuiver mogelijk uit te voeren, heb ik zoowel van het pentaanmengsel als van het driephasenmengsel de drukkingen bij eindcondensatie en bij ongeveer gelijke volumina van gas en vloeistoffen bepaald.

TABEL I.

Pentaanmengsel.		
Temperatuur.	Druk(atm.)	
	Eindcondensatie	$V_L = V_G$
151.3	17.65	
151.9		17.8
161.1		20.6
161.45	20.8	
169.95	23.7	
170.1		23.7
180.1		27.6
180.3	27.8	
190.25	32.15	
190.3		32.05
193.3		**33.6**

TABEL II.

Driephasenmengsel.		
Temperatuur.	Druk(atm.)	
	Eindcondensatie	$V_L = V_G$
150.15	22.45	
150.7		22.7
160.6		27.25
160.7	27.35	
166.5		30.29
170.25	32.55	
170.35		32.65
180.3		39.0
180.5	39.25	
187.1		**44.1**

Stelt men de in bovenstaande tabellen aangegeven waarden van druk en temperatuur graphisch voor, dan blijkt, dat zoowel voor het pentaanmengsel als voor het driephasenmengsel de lijn voor de eindcondensatie vrijwel met die, welke voor gelijke vloeistoffen- en dampvolume geldt, samenvalt; het verschil is bijna overal kleiner dan 0,1 atmosfeer en is dus van ongeveer dezelfde grootte als de

waarnemingsfouten. Leest men nu uit de graphische voorstelling de drukwaarden telkens voor bepaalde temperaturen af, dan vindt men de waarden van tabel 3.

TABEL III.

Temperatuur	Driephasendruk	Pentaandruk	Waterdruk	Verschil
150	22.4	17.3	4.7	0.4
160	27.0	20.3	6.05	0.65
170	32.4	23.7	7.8	0.9
180	38.8	27.6	9.8	1.4
187.1	**44.1**	30.7	11.6	1.8

De waarden voor de dampspanning van water zijn niet aan vroegere waarnemingen ontleend, maar door mijzelf bepaald om te vermijden, dat een eventueele afwijking van de thermometer de vergelijking onbetrouwbaar zou maken. Alle waarnemingen zijn uitgevoerd met een met een normaalthermometer en met het kookpunt van zuivere aniline gecontroleerde Anschützthermometer.

Uit de laatste kolom van tabel 3 trekken wij de conclusie, dat de driephasenspanning weer grooter is dan de som van de dampspanningen van het pentaanmengsel en van zuiver water. Het verschil blijkt weder het grootst te zijn bij het kritisch eindpunt — in alle tabellen zijn de kritische waarden vet gedrukt —; bij afname van temperatuur daalt het verschil snel en moet volgens de theorie bij temperaturen, waar de verzadigde dampen de gaswetten volgen, van teeken omkeeren.

Het boven beschreven voorbeeld levert dus weder een geval van zeer hoogen driephasendruk. Hoewel deze proeven om volkomen zekerheid te krijgen voor het gedrag der binaire stelsels met de zuivere stoffen herhaald zouden moeten worden, lijkt mij de conclusie, dat de pentanen en hexaan zich t.o.v. water analoog gedragen, toch voldoende zeker. Ook de relatieve ligging van het kritisch eindpunt t.o.v. de kritische punten van de componenten is dezelfde als bij de hexaan-watermengsels.

Ten slotte wil ik er nog op wijzen, dat het bovenstaande alleen bewijst, dat er een pentaan-watermengsel bestaat, dat de meermalen genoemde merkwaardige eigenschap bezit en dat is ook voor mijn doel voldoende; andere verhoudingen van pentaanmengsel en water zullen, omdat het pentaanmengsel geen enkelvoudige stof is, waar-

schijnlijk eenige verandering in de driephasenspanningen veroorzaken; de oplosbaarheden van beide pentanen in water zullen immers wel niet precies in dezelfde verhouding staan als de hoeveelheden der pentanen in het pentaanmengsel; het verschil in de vijfde kolom kan dus bij andere verhouding der beide „componenten" eenige wijziging ondergaan.

3. Daar de proeven van § 2 mijn vermoeden bevestigden, dat de abnormale grootte van den driephasendruk een meermalen voorkomend verschijnsel zou zijn, meende ik groote kans te hebben ook bij andere binaire stelsels dezelfde merkwaardigheid te constateeren. Ik heb daarom gezocht naar binaire stelsels, waarvan bekend was, dat bij lage temperaturen de driephasendruk hooger ligt dan de dampspanningen van de zuivere componenten afzonderlijk en ongeveer gelijk is aan de som. Dr. Büchner vestigde daarbij de aandacht op de systemen tetrachloorkoolstof-water en benzol-water, die volgens Regnault driephasenspanningen bezitten, welke weinig van de som der dampspanningen van de zuivere stoffen afwijken. Zelfs beweerde Regnault, dat de spanning van tetrachloorkoolstof-watermengsels iets hooger is dan de som en meende dit te moeten toeschrijven aan geringe onzuiverheden; door Gernez is later dan ook aangetoond, dat de driephasenspanning werkelijk iets geringer is dan de dampspanningssom, wat dus in overeenstemming is met de theorie. Ik heb nu getracht beide systemen bij hoogeren druk te onderzoeken; bij het systeem tetrachloorkoolstof-water is mij dit echter niet mogen gelukken, daar bij hoogere temperaturen de componenten op elkaar inwerken. Met het systeem benzol-water is het onderzoek wel mogelijk en werkelijk bleek ook dit systeem een voorbeeld te leveren van het merkwaardige verschijnsel.

Thiopheenvrij benzol (negatieve isatinereactie) werd van phosphorpentoxyd gedestilleerd; het kookpunt onder normalen druk was 80,2° en stemde dus volkomen overeen met de waarde, welke door Young wordt opgegeven. Van dit benzol werd de dampspanningslijn bepaald en daarna werden van een benzol-watermengsel de driephasenspanningen gemeten en vergeleken met de dampspanningslijn van water, welke eveneens met behulp van dezelfde thermometers werd bepaald. Ik heb daarbij om correcties te vermijden de drie drukwaarden telkens bij dezelfde temperaturen gemeten; mocht in de absolute waarde van de opgegeven temperaturen een kleine fout voorkomen, dan heeft dit geen invloed op de drukverschillen. De thermometers, welke ik bij dit onderzoek gebruikte zijn gecontroleerd met een weerstandsthermometer, waarvan de weerstand

bij kokend water, naphtaline, benzophenon en zwavel bepaald werd. De verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel 4, de drukkingen zijn opgegeven in atmosferen.

TABEL IV.

Temperatuur	Driephasendruk	Waterdruk	Benzoldruk	Verschil
150.0	10.6	4.7	5.9	0
160.0	13.2	6.05	7.1	0.05
170.0	16.4	7.8	8.5	0.
180.0	20.1	9.8	10.2	0.1
190.0	24.6	12.35	12.15	0.1
200.0	29.8	15.3	14.3	0.2
210.0	35.9	18.75	16.7	0.45
220.0	42.9	22.8	19.45	0.65
230.0	50.9	27.5	22.5	0.9
240.1	60.35	33.0	25.95	1.4
250.2	70.65	39.1	29.55	2.0
260.1	82.15	46.1	33.7	2.35
267.8	**92.7**	ber. (52.4)	ber. (37.35)	2.95
268.2	—	52.6	37.5	—

Uit de laatste kolom van tabel 4 blijkt, dat het verschil bij 150° tot 200° slechts weinig grooter is dan de waarnemingsfouten, dat bij 210° de driephasenspanning merkbaar grooter wordt dan de som der dampspanningen en dat dit verschil bij toenemende temperatuur snel stijgt.

4. Wanneer wij de resultaten van het systeem hexaan-water en die van §§ 2 en 3 samenvatten, dan blijkt, dat in de drie systemen steeds in de buurt van het kritisch eindpunt de driephasenspanning grooter is dan de som der dampspanningen van de componenten. Bovendien vertoonen deze drie systemen dezelfde gedaante van de plooipuntslijn in de T-x projectie; het bovenkritisch eindpunt ligt steeds lager dan de kritische punten der beide componenten; de plooipuntslijn vertoont dus in de T-x projectie een minimale temperatuur (homogeen dubbelplooipunt). Hoewel het m.i. wel waarschijnlijk is, dat de systemen zich volkomen analoog zullen gedragen,

zou een nader onderzoek moeten uitmaken, of bij alle dit homogene dubbelplooipunt in het bedekte gebied ligt; voor het systeem hexaan-water heb ik dit in mijne geciteerde verhandeling aangetoond. Merkwaardig is nu, dat in het systeem aether-water het homogene dubbelplooipunt in de onmiddellijke nabijheid van de aetheras optreedt of misschien buiten de figuur zou liggen, zoodat het kritisch eindpunt in tegenstelling met de bovenbesproken systemen tusschen de kritische punten der componenten gelegen is. In dit systeem doet zich de genoemde merkwaardigheid niet voor. Voorloopig moet ik dus concludeeren, dat de systemen, welke kritische eindpunten vertoonen, welke lager liggen dan de kritische temperaturen van beide componenten driephasendrukkingen bezitten, die bij hooge temperaturen grooter zijn dan de som der dampspanningen der zuivere stoffen, terwijl het tegengestelde het geval is bij systemen, waarbij het kritische eindpunt tusschen de kritische temperaturen der componenten ligt. Misschien kan deze conclusie meewerken tot eene verklaring van dit merkwaardige verschijnsel.

25 Juni 1914. *Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit Amsterdam.*

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van den Heer F. E. C. SCHEFFER: „*Over gasevenwichten en toetsing van de formule van* Prof. VAN DER WAALS Jr.” I.

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

1. *Inleiding.*

Het mag bekend verondersteld worden, dat de ligging van het evenwicht van eene gasreactie bij eene bepaalde temperatuur berekend kan worden, indien men bij die temperatuur de reactie-energie en de verandering in concentratievrije entropie bij moleculaire omzetting volgens de chemische reactievergelijking kent. Beide grootheden zijn algebraïsche sommen van de energiën en entropiën van de reageerende gassen afzonderlijk, waarin de termen, die betrekking hebben op stoffen van verschillend lid der reactievergelijking tegengesteld teeken hebben. Energie en concentratievrije entropie van een gas zijn zuivere temperatuurfuncties; in de uitdrukking voor de „evenwichtsconstante” als functie van de temperatuur komen derhalve als constanten de transformatie-energie en de verandering in concentratievrije entropie bij één bepaalde temperatuur en de temperatuurcoëfficienten van beide voor. De transformatie-energie van een groot aantal reacties is

direct aan de tabellen van BERTHELOT en THOMSEN te ontleenen; de temperatuurcoëfficienten staan in eenvoudig verband met de soortelijke warmten en daarvoor vindt men in de litteratuur een aantal gegevens; de transformatie-entropie wordt echter gewoonlijk niet direct bepaald, maar uit de chemische evenwichten met behulp van bovenbedoelde uitdrukking berekend.

Stelt men zich ten doel chemische evenwichten te berekenen uit calorische gegevens, dan zal men derhalve in plaats van de genoemde berekeningswijze van de transformatie-entropie òf directe bepalingen moeten uitvoeren òf eene andere berekeningswijze moeten toepassen, waarbij uitsluitend van grootheden van de gassen afzonderlijk gebruik gemaakt wordt. Tot directe metingen zou men de bepaling van electromotorische krachten van gasketens kunnen rekenen; de temperatuurcoëfficient van de electromotorische kracht is immers een maat voor de transformatie-entropie. Maar voor een groot aantal reacties bijv. voor dissociaties in gelijksoortige moleculen of atomen is deze methode niet toe te passen.

Het berekenen van chemische evenwichten zal dus eerst dan gelukken, indien ons eene methode ten dienste staat om de entropiën van de gassen afzonderlijk of de algebraïsche som van de entropiën van een gasevenwicht uit de stofconstanten te berekenen.

Nu is de thermodynamische entropie van een gas eene grootheid, die door haar definitie op een constante na bepaald is en het is dus duidelijk, dat bovengenoemde berekeningen van de entropie van de gassen afzonderlijk alleen zin hebben bij eene andere entropie-definitie. Definieert men de entropie als een functie van de waarschijnlijkheid van den toestand, dan is het mogelijk voor deze entropie eene bepaalde waarde te vinden; maar deze waarde zal bij verschillende beteekenis van de „waarschijnlijkheid" varieeren. Zoo vertoonen de uitdrukkingen, welke door KEESOM [1]), TETRODE [2]) en SACKUR [3]) voor de entropie van gassen worden afgeleid, verschillen, welke het gevolg zijn van verschillende waarschijnlijkheidsdefinities. Deze verschillen treden alleen op in het constante deel; indien deze verschillen bij het opmaken van de algebraïsche som der entropiën tegen elkaar wegvielen, zou eene toetsing aan de evenwichtsbepalingen geen beslissing kunnen geven aangaande de bruikbaarheid der entropiewaarden. Maakt men echter de algebraïsche som der entropiën volgens SACKUR en TETRODE op, dan blijkt dat deze verschillen ook in de algebraïsche sommen blijven bestaan en uit experimenteele

1) KEESOM. Deze Verslagen **22**. 98, 701, 1215 (1913/14).
2) TETRODE Ann. de Phys. (4) **38**. 434. **39**. 255, (1912).
3) SACKUR. Ann. d. Phys. (4) **36**. 958, (1911); **40**. 67, 87, (1913).

bepalingen moet het dus mogelijk zijn, indien althans de nauwkeurigheid groot genoeg is, eene beslissing te krijgen welke uitdrukking juist is.

Terwijl deze berekeningen eene waarde leveren voor de entropie van de gassen afzonderlijk, is door Prof. VAN DER WAALS Jr. eene uitdrukking afgeleid voor de „evenwichtsconstante" van gasreacties, waaruit de algebraïsche som der entropiën gemakkelijk kan worden afgeleid; de entropie van de gassen afzonderlijk blijft hier weder op eene constante na bepaald. Bovendien tracht deze uitdrukking rekening te houden met de variabiliteit van de soortelijke warmte met de temperatuur. [1]) Het is mijne bedoeling deze formule en de bovenvermelde uitdrukkingen van SACKUR en TETRODE aan een aantal gegevens uit de chemische litteratuur te toetsen.

2. *De uitdrukkingen voor de entropie van gassen.*

Voor éénatomige gassen wordt door KEESOM, SACKUR en TETRODE de waarde van de concentratievrije entropie achtereenvolgens (eventueel na omrekening) aangegeven door de volgende uitdrukkingen :

$$H_{v=1} = \frac{3}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln R - \frac{5}{2} R \ln N + \frac{3}{2} R \ln m - 3 R \ln h + C_1 \quad . \quad (1)$$

waarin C_1 volgens KEESOM $R \ln \pi + R\left(4 + \ln \frac{4}{9}\left(\frac{3}{5}\right)^{3/2}\right)$, volgens SACKUR $\frac{3}{2} R \ln 2\pi + \frac{3}{2} R$ en volgens TETRODE $\frac{3}{2} R \ln 2\pi + \frac{5}{2} R$ voorstelt. [2]). Deze waarde van C_1 bedraagt achtereenvolgens 3,567 R, 4,257 R en 5,257 R.

De waarden, welke SACKUR en TETRODE voor tweeatomige gassen aangeven, zijn :

$$H_{v=1} = \frac{5}{2} R \ln T + \frac{5}{2} R \ln R - \frac{7}{2} R \ln N + \frac{3}{2} R \ln m -$$

$$- 5 R \ln h + R \ln M + \frac{9}{2} R \ln 2 + \frac{7}{2} R \ln \pi + C_2 , \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin C_2 volgens SACKUR $\frac{5}{2}$ R, volgens TETRODE $\frac{7}{2}$ R bedraagt.

Voor een drieatomig gas krijgen wij :

$$H_{v=1} = 3 R \ln T + 3 R \ln R - 4 R \ln N + \frac{3}{2} R \ln m -$$

[1]) Deze Verslagen. 22. 1131, (1913/14).

[2]) In de uitdrukkingen van TETRODE l.c. zijn de termen met π weggelaten, wat gerechtvaardigd schijnt.

$$- 6\, R\, ln\, h + \frac{1}{2}\, R\, ln\, M_1 M_2 M_3 + 6\, R ln\, 2 + 5\, R\, ln\, \pi + C_3\,, \quad . \quad . \quad (3)$$

waarin C_3 volgens SACKUR 3 R, volgens TETRODE 4 R bedraagt.

In deze uitdrukkingen komen dus, behalve de bekende getallen N en h, de traagheidsmomenten der moleculen voor. Bij de tweeatomige moleculen is M het traagheidsmoment van het haltervormige molecuul t.o.v. een as door het zwaartepunt, loodrecht op de staaf van den halter; voor het drieatomige zijn M_1, M_2 en M_3 de drie hoofdtraagheidsmomenten, die derhalve van de relatieve stand van de drie atomen in het molecuul afhangen.

Voor evenwichten, waaraan alleen één- en tweeatomige moleculen deelnemen, komen derhalve de traagheidsmomenten der tweeatomige deeltjes voor, die men uit de verschillende bepalingen van de gemiddelde molecuulstraal approximatief kan berekenen. Voor eene toetsing van de formules aan evenwichten van drieatomige moleculen is echter eene hypothese betreffende de relatieve ligging der atomen noodzakelijk, die in meerdere of mindere mate willekeurig is en de toetsing minder overtuigend kan maken.

3. *Het evenwicht* $AB \rightleftarrows A + B$.

Voor het meest eenvoudige gasevenwicht $AB \rightleftarrows A + B$, waarin de atomen A en B zoowel gelijk- als ongelijksoortig kunnen zijn, vinden wij voor de algebraïsche som der concentratievrije entropiën bij gebruik der uitdrukkingen van § 2:

$$\Sigma n H_{v=1} = 2(H_{v=1})_{\text{éénat.}} - (H_{v=1})_{\text{tweeat.}} =$$

$$= \frac{1}{2} Rln T + \frac{1}{2} Rln R - \frac{3}{2} Rln N + \frac{3}{2} Rln \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} - Rln h -$$

$$- \frac{3}{2} Rln 2 - \frac{1}{2} Rln \pi - Rln M + C_4\,,$$

waarin C_4 bij gebruik der waarden van SACKUR $^1/_2$ R, van TETRODE $^3/_2$ R bedraagt.

De berekeningen van SACKUR en TETRODE zijn gebaseerd op de volgende aannamen voor de soortelijke warmten:

$$C_{v\,\text{éénat.}} = \frac{3}{2} R \quad ; \quad C_{v\ \text{tweeat.}} = \frac{5}{2} R.$$

De waarde van de transformatie-energie in haar afhankelijkheid van de temperatuur wordt derhalve gegeven door:

$$\Sigma n E = \Sigma n E_{T=0} + {}^1/_2\, RT.$$

In deze en de volgende uitdrukkingen zijn de molecuulgetallen n van de stoffen van het tweede lid van de chemische reactievergelijking steeds positief, die van het eerste lid negatief genomen.

Vult men deze waarden in de uitdrukking voor K_c in, dan vindt men:

$$RT\, ln\, K_c = -\Sigma n E_{T=0} - {}^1/_2\, RT + T\Sigma n H_{v=1} - RT,$$

waarin $\Sigma n H_{v=1}$ door de boven afgeleide uitdrukkingen wordt weergegeven. Wij kunnen deze uitdrukking als volgt transformeeren:

$$ln K_c = -\frac{\Sigma n E_{T=0}}{RT} + \frac{1}{2}\, ln T - ln M + ln C_5, \quad . \; . \; . \quad (4)$$

waarin

$$ln C_5 = \frac{3}{2}\, ln \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} - ln\, 2Nh + \frac{1}{2}\, ln k - \frac{1}{2}\, ln\, 2\pi + C_6; \quad (4a)$$

C_6 bedraagt volgens de uitdrukkingen van SACKUR —1, volgens die van TETRODE 0.

4. In de vijfde mededeeling over de verdeelingswet der energie wordt door Prof. VAN DER WAALS JR. de volgende vergelijking afgeleid voor het dissociatie-evenwicht van een twee-atomig molecuul:

$$\frac{n_1^2}{n_v} = e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\Theta}} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}\right)^{3/2} \frac{1}{M}\, \frac{1 - e^{-\frac{vh}{\Theta}}}{h}\, \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Theta}{2\pi}} \quad . \; . \quad (5)$$

$\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ stelt hierin de transformatie-energie bij het absolute nulpunt voor één deeltje voor; n_1 en n_2 stellen het aantal gesplitste en ongesplitste moleculen per volume-eenheid voor; wij krijgen derhalve:

$$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\Theta} = -\frac{\Sigma n E_{T=0}}{NkT} = -\frac{\Sigma n E_{T=0}}{RT}\;;\; K_c = \frac{n_1^2}{n_v}\, \frac{1}{N}.$$

Vergelijking (5) kan derhalve in den volgenden vorm geschreven worden:

$$ln K_c = -\frac{\Sigma n E_{T=0}}{RT} + \frac{1}{2}\, ln\, T - ln\, M + ln\left(1 - e^{-\frac{vh}{kT}}\right) + ln\, C_7, \; . \quad (6)$$

waarin

$$ln C_7 = \frac{3}{2}\, ln \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} - ln 2Nh + \frac{1}{2}\, ln\, k - \frac{1}{2}\, ln\, 2\pi \quad . \; . \quad (6a)$$

Vergelijking (6) wijkt van verg. (4) af, doordat in (6) de term met v voorkomt, welke rekening houdt met eene trilling van de twee atomen in het molecuul; verg. (6a) stemt met (4a) volkomen overeen, indien in de laatste de waarde van TETRODE wordt gesubstitueerd; de waarde van SACKUR levert eene eenheid verschil.

5. *Het evenwicht* $J_2 \rightleftarrows 2J$.

In de chemische litteratuur komen een reeks van nauwkeurige waarnemingen voor van STARCK en BODENSTEIN [1]); de dissociatie-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 961 (1910).

constante van jodium wordt door hen aangegeven in concentraties, d.w.z. grammoleculen per liter. De verg. (4) en (4*a*), resp. (6) en (6*a*) leveren voor hun dissociatieconstante:

$$ln\ K_{SB} = -\frac{\Sigma n\ E_{T=0}}{RT} + \frac{1}{2}\ ln\ T - ln\ M + \left[ln\left(1 - e^{-\frac{\nu h}{kT}}\right)\right] + ln\ C_8, \quad (7)$$

waarin $log\ C_8 = log\ C_7 + 3$ (volgens TETRODE en VAN DER WAALS Jr.);
$log\ C_8 = log\ C_7 + 2{,}566$ (volgens SACKUR).

Maakt men nu gebruik van de waarden: $N = 6.85\ 10^{23}$. (PERRIN), $k = 1.21\ 10^{-16}$, $h = 5.88\ 10^{-27}$, $m_A = m_B = \frac{127}{6.85\ 10^{23}}$ dan vindt men:

$log\ C_8 = -36.313$ (volgens TETRODE en VAN DER WAALS Jr)
-36.747 (volgens SACKUR) . . . . (7*a*)

In verg. (7) komen twee (resp. drie) grootheden voor, welke uit de waarnemingen berekend kunnen worden: $\Sigma n\ E_{T=0}$, M (en ν).

Daar de term met ν slechts geringe invloed op het resultaat kan hebben, schrijven wij verg. (7) als volgt:

$$\frac{\Sigma n\ E_{T=0}}{2.303\ RT} + log\ M = -log\ K_{SB} + \frac{1}{2}\ log\ T + \left[log\left(1 - e^{-\frac{\nu h}{kT}}\right)\right] - $$
$$-36.313\ (resp.\ -36.747) \quad . \quad . \quad (8)$$

Stellen we nu, dat λ beneden 20μ blijft, wat blijkens de waarnemingen der absorptiestrepen en haar invloed op de soortelijke warmten van andere gassen gerechtvaardigd schijnt (zie o.a. BJERRUM), dan vinden wij als uitersten voor de term met ν:

$$nul \quad \text{en} \quad log\left(1 - e^{-\frac{3\ .\ 10^{14}\ .\ 4.86\ .\ 10^{-11}}{20\ T}}\right).$$

De waarnemingen van STARCK en BODENSTEIN leveren nu voor de termen van 8 het volgende tabelletje:

TABEL I.

t (*Cels*)	T	$K_{S\,B}.10^3$	$log\ K_{S.B.}$	$(\nu term)_{\lambda=20\mu}$	$\frac{1}{2}\ log\ T$	Tweede lid van 8	
						$\lambda = 0$	$\lambda = 20\ \mu$
800	1073	0.129	0.111−4	0.693—1	1.515	— 30.909	— 31.216
900	1173	0.492	0.692—4	0.665—1	1.535	— 31.470	— 31.805
1000	1273	1.58	0.199−3	0.639—1	1.552	— 31.960	— 32.321
1100	1373	4.36	0.639—3	0.615−1	1.569	— 32.383	— 32.768
1200	1473	10.2	0.009—2	0.591—1	1.584	— 32.738	— 33.147

De vergelijking van VAN DER WAALS voor $\lambda = 0$ en de entropie-uitdrukkingen van TETRODE leveren derhalve de waarden van de zevende kolom van bovenstaande tabel; de waarden van SACKUR leveren steeds 0,4343 minder; de vergelijking van VAN DER WAALS met $\lambda = 20\,\mu$ levert de getallen van de achtste kolom.

Schrijft men nu verg. 8 in den vorm

$$\frac{\Sigma n\, E_{T=0}}{2.303 R} + T \log M = TC_9 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

dan vindt men:

TABEL II.

T	$(TC_9)_{\lambda=0}$	$\left(\frac{\Delta TC_9}{\Delta T}\right)_{\lambda=0}$	$(TC_9)_S$	$\left(\frac{\Delta TC_9}{\Delta T}\right)_S$	$(TC_9)_{\lambda=20\mu}$	$\left(\frac{\Delta TC_9}{\Delta T}\right)_{\lambda=20\mu}$
1073	— 33166		— 33631		— 33494	
		— 37.5		— 37.9		— 38.1
1173	— 36915		— 37423		— 37308	
		— 37.7		— 38.15		— 38.4
1273	— 40685		— 41238		— 41145	
		— 37.8		— 38.2		— 38.5
1373	— 44462		— 45058		— 44990	
		— 37.6		— 38.0		— 38.3
1473	— 48222		— 48862		— 48824	
		gem. — 37.6		gem.-38.05		gem. — 38.3

Het zal duidelijk zijn, dat de waarden van $\frac{\Delta TC_9}{\Delta T}$ de uit verg. (9) berekende waarden voor $\log M$ voorstellen. De grootte van M wordt derhalve volgens TETRODE $10^{-37.6}$, volgens SACKUR $10^{-38.05}$, volgens VAN DER WAALS voor $\lambda = 0$ $10^{-37.6}$, voor $\lambda = 20\,\mu$ $10^{-38.3}$.

Uit de berekening is duidelijk, dat de variatie van λ van nul tot $20\,\mu$ geene verandering in de grootteorde van M veroorzaakt, dat dus de onbekendheid van het trillingsgetal de globale berekening van M toch mogelijk maakt en dat omgekeerd het trillingsgetal niet dan uit uiterst nauwkeurige waarnemingen te berekenen zal zijn. Met de tegenwoordig beschikbare metingen is dit blijkens tabel 2 nog niet mogelijk.

Stelt men het jodiummolecuul voor door twee bollen, waarvan de massa's in de middelpunten geconcentreerd gedacht worden en is de afstand van de middelpunten d, dan is het traagheidsmoment t.o.v. een as door het zwaartepunt en loodrecht op de molecuulas $2m\left(\frac{d}{2}\right)^2$. Hieruit volgt voor de grenzen van d:

$$10^{-37.6}, \text{ resp. } 10^{-38.3} = 2\,\frac{127}{6.85\;10^{23}}\,\frac{d^2}{4} \text{ of } d = 1.6.10^{-8}, \text{ resp. } 7.10^{-9} \quad (10)$$

eene waarde, welke wat grootteorde aangaat bevredigend overeenkomt met de diameterberekeningen volgens andere methoden.

6. Aan de entropie-uitdrukkingen van SACKUR en TETRODE, welke in de vorige paragraaf werden gebruikt, ligt de aanname ten grondslag, dat de soortelijke warmten van de gassen onafhankelijk van de temperatuur zijn; de toetsing van deze formules kan dus niet anders dan globaal zijn. [1]) In de uitdrukking, welke Prof. VAN DER WAALS voorstelt is echter met de variabiliteit van de soortelijke warmten rekening gehouden.

De transformatie-energie voor de jodiumdissociatie wordt volgens deze uitdrukking weergegeven door:

$$\Sigma nE = \Sigma nE_{T=0} + {}^1/_2\, RT - \frac{N\nu h}{e^{\frac{\nu h}{kT}} - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

De algebraïsche som der soortelijke warmte wordt derhalve:

$$\frac{d\Sigma nE}{dT} = \frac{1}{2} R - R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}.$$

De soortelijke warmte van de beide jodiumatomen is $3\,R$, die van het jodiummolecuul derhalve

$$\frac{5}{2} R + R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

De ware soortelijke warmte van jodium bij 300° C. is volgens STRECKER $8.53 - 1.985 = 6.545$. Vult men deze uitdrukking voor (12) in, dan wordt aan de vergelijking voldaan door $\lambda =$ ca. $15\,\mu$. Indien wij deze waarde voor verg. (8) gebruiken, krijgen wij in analogie met tabel 1 en 2:

TABEL III.

t (Cels)	$(\nu\text{-term})_{\lambda=15\,\mu}$	Tweede lid van 8 $\lambda = 15\,\mu$	$(T C_9)_{\lambda=15\mu}$	$\left(\frac{\Delta\, TC_9}{\Delta\, T}\right)_{\lambda=15\mu}$
800	0.775—1	— 31.134	— 33406	
				— 38.01
900	0.751—1	— 31.719	— 37207	
				— 38.25
1000	0.728 – 1	— 32.232	— 41032	
				— 38.35
1100	0.705—1	— 32.678	— 44867	
				— 38.21
1200	0.684—1	— 33.054	— 48688	
				gem. — 38.20

[1]) Een aantal berekeningen van chemische evenwichten met behulp van zijn formule vindt men bij SACKUR. Ann. d. Phys. (4) **40**. 87 (1913).

Deze waarde levert voor de atoomafstand

$$d = 0.82 \ 10^{-8} \ c.M.$$

Vergelijkt men deze waarde met die voor de gemiddelde molecuulstraal, welke op drie verschillende wijzen bepaald zijn, dan blijkt, dat de waarde voor de atoomafstand zooals ze boven gevonden wordt, kleiner is dan de gemiddelde molecuulstraal. Wij moeten daaruit afleiden, dat de atoomcentra in het jodiummolecuul dichter bij elkaar gelegen zijn. Merkwaardig is de overeenstemming van de gevonden *d*-waarde met die van de atoomafstanden, welke door MANDERSLOOT berekend werden uit de breedte der infraroode banden voor een drietal gassen.[1]) Deze overeenstemming blijkt uit het volgende tabelletje, waarin de waarden der drie eerstgenoemde gassen aan MANDERSLOOT zijn ontleend.

TABEL IV.

Gas	Traagheidsstraal 10^8
CO	0.566
HCl	0.22
HBr	0.165
J_2	0.41

Op de toepassing van de gebruikte uitdrukkingen op enkele andere evenwichten hoop ik spoedig terug te komen.

Naschrift. Tijdens de correctie bemerk ik eene verhandeling van O. STERN in de Annalen der Physik van Juni, waarin eene uitdrukking wordt afgeleid, welke groote overeenkomst vertoont met die van Prof. VAN DER WAALS. Toepassing op het jodiumevenwicht kan hier eveneens tot een klein traagheidsmoment voeren, wat echter door STERN onwaarschijnlijk wordt geacht.

Amsterdam, Sept. 1914. *Anorganisch Chem. Laboratorium der Universiteit.*

[1]) MANDERSLOOT. Dissertatie. Utrecht. 1914.

Physiologie. — De Heer C. WINKLER biedt eene mededeeling aan van den Heer G. VAN RIJNBERK: *„De zenuwverzorging van het rompdermatoom."*

(Mede aangeboden door den Heer WERTHEIM SALOMONSON).

Uit de onderzoekingen over de segmentale huidinnervatie, verricht volgens de door SHERRINGTON aangegeven methode der z.g. „overblijvende gevoeligheid", weet men, dat langs elke dorsale ruggemergswortel, prikkels uit een bepaald huidgebied, (het dermatoom, of wortelveld) het ruggemerg bereiken kunnen. Op welke wijze de perifere (huid-)zenuwen echter de gevoeligheid in elk wortelveld onderhouden, daaromtrent leeren dergelijke onderzoekingen niets. Op grond van proeven bij den hond verricht, kan ik thans hieromtrent, voor zoover het de rompdermatomen betreft, het volgende mededeelen.

In een onder leiding van ELLENBERGER bewerkte dissertatie van O. NÄHRICH[1]) worden de huidzenuwen van den hond op keurige wijze beschreven. Er blijkt uit, dat de romphuid door de perforeerende takken der tusschenribs- en lendenzenuwen verzorgd wordt. Als

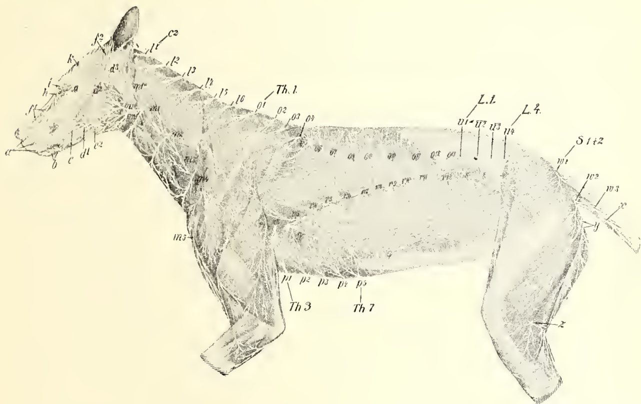


Fig. 1. Huidzenuwen van den hond, volgens NÄHRICH — 01 = Th 1, eerste thoracaalzenuw, dorsale tak. p1 = eerste thoracaalzenuw, laterale tak. p1 = Th. 3, derde thoracaalzenuw, ventrale tak. u1 = L. 1. eerste lumbaalzenuw, dorsale tak. q = zenuw van de groote huidspier.

[1]) O. NÄHRICH. Die Gefühlsbezirke und die motorischen Punkte des Hundes. Ein Beitrag zur vergl. Anatomie und Physiologie. Inaug. Diss. Zürich 1907.

men Th. 3 als meest craniale, en L. 4 als meest caudale zenuw van den romp opvat, dan vindt men, dat Th. 3 tot Th. 7 elk drie perforeerende stammen in de huid zenden: een dorsale, een laterale, en een ventrale. De dorsale zenuwstam pleegt twee hoofdtakken te geven: een mediodorsale en een dorsolaterale. De laterale zennw geeft regelmatig twee takken: een laterodorsale, en een lateroventrale tak. De ventrale zenuwstam pleegt slechts uit één hoofdstam te bestaan, die men medioventraal kan noemen. Van Th. 8 tot L. 4 ontbreken de medioventrale takken: in hun plaats treden de lateroventrale.

De intreepunten der dorsale, laterale, ventrale zenuwen in de huid, kan men door lijnen vereenigen. Er blijkt dan, dat de dorsale takken, van kop naar staart gaande, steeds verder van de dorsale lichaamsmiddellijn verwijderd, door de fascie dringen, terwijl de laterale stammen juist meer dorsaalwaarts uittreden. Een juister inzicht in de verhoudingen van deze zenuwen, geeft afb. 1. Uit de afbeelding 2 ziet men tevens, dat men grof schematisch, de romphuid, naar haar perifere zenuwen, in drie zones kan indeelen: een dorsale, een laterale, en een ventrale.

Fig. 2 Uitbreidingsgebieden der dorsale, laterale en ventrale huidzenuwtakken bij den hond, volgens Nährich.

I. De eerste vraag, welke ik mij nu gesteld heb, is deze: zijn de perforeerende, dorsale, laterale en ventrale stammen, welke macroscopisch uitgepraepareerd, tot één tusschenribs- resp. lendenzenuw behooren, uni- of plurisegmentale zenuwwegen? Terwijl toch vrij algemeen wordt aangenomen, dat de tusschenribszenuwen, uni-

segmentale wegen zijn, heeft EISLER[1]) meenen te kunnen vaststellen, dat fijne vezelplexussen, aan den binnenkant der ribben, telkens twee tusschenribszenuwen verbinden. Hier zou dus uitwisseling van zenuwvezels van verschillenden segmentalen oorsprong plaats vinden. Voor de zenuwverzorging der wortelvelden, kan men deze vraag aldus formuleeren: bereiken de zenuwvezels van elke dorsale ruggemergswortel, het huidgebied dier wortel, langs één enkele dorsale, laterale, ventrale perforeerende zenuwstam, of langs meerdere?

Om deze vraag op te lossen, heb ik als volgt gehandeld. Bij honden werd op de bovengenoemde methode van SHERRINGTON, de dorsale (en ventrale) ruggemergswortel van een segment, aan één zijde van het ruggemerg „geïsoleerd" tusschen, gewoonlijk drie, craniaal en evenwel caudaal, extraduraal doorsneden wortels. Daarna werd het „geisoleerde" wortelveld, beantwoordend aan den gespaarden wortel, tegenover de twee ongevoelige banden, beantwoordend aan de doorsneden wortels, bepaald. Stond ligging, vorm en uitbreiding van het voelende wortelveld, vast, dan werd de huid in den cranialen, zoowel als in den caudalen ongevoeligen band door een van dorsale tot ventrale middenlijn loopende snede geheel gekliefd. Dit kon natuurlijk buiten narcose geschieden. Onmiddelijk daarop werd dan gezocht naar de perforeerende huidzenuwen, en hiervan minstens drie craniocaudaal op elkander volgende, in de dorsale, laterale, ventrale huidzone, vrijgepraepareerd, zooveel mogelijk zonder ze te kwetsen. Met den inductiestroom werd dan vervolgens beproefd, of deze zenuwen pijnprikkels geleidden. Het bleek dan constant dat dit voor elke huidzone, uitsluitend het geval was, met de tot één intreepunt behoorende takken. Prikkeling der overige, met de sterkste inductiestroomen (geheel ingeschoven klos) gaf, indien stroomslippen vermeden werden, nooit eenig teeken van pijn.

Een tegenproef bevestigde dit resultaat volkomen. Was nl. voorzichtig vastgesteld, welke dorsale, laterale, en ev. ventrale takken, pijngeleidend waren, en werden daarna deze doorgeknipt, dan bleek de gevoeligheid in het geïsoleerde wortelveld geheel en voor goed opgeheven. De romphuid van een hond zendt dus haar prikkels, bestemd voor een bepaald ruggemergssegment, slechts door één stel van periphere huidzenuwen. Dit beteekent dus, dat in deze zenuwen slechts vezels verloopen, behoorende tot één achterwortel, en dat de perforeerende huidtakken dus unisegmentale zenuwwegen zijn.

II. Een tweede vraag welke moest rijzen is deze: welk gebied verzorgen onderscheidenlijk de dorsale, laterale (ventrale) perifere takken binnen het dermatoom?

[1]) P. EISLER. Ueber die Ursachen der Geflechtbildung an den peripheren Nerven. Verh. d. Anatom. Gesellsch. a. d. 16e Vers. in Halle. 1902. S. 200.

Hiertoe werd de bovenbeschreven methodiek ten deele herhaald. Bij honden waar een wortel geïsoleerd was, werden de perifere huidtakken die de gevoeligheid er in onderhielden, opgezocht en vrijgepraepareerd. Daarna werd achtereenvolgens in een of meerdere ervan, de geleiding tijdelijk of duurzaam opgeheven. Voor duurzame opheffing der geleiding werd de tak doorgesneden. Voor tijdelijke werd ze gehuld in een watje gedrenkt in een 5°/₀ stovaineoplossing. Was de geleiding opgeheven, dan werd in het geïsoleerde wortelveld nagegaan, of een deel ervan ongevoelig was geworden, en de grenzen der eventueel ontstane gevoelloosheid bepaald.

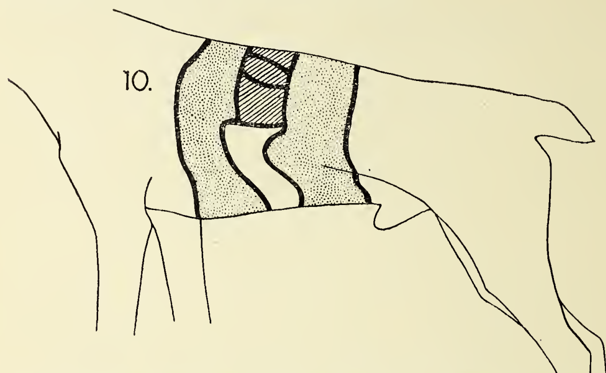


Fig. 3. Bij een hond wordt een wortelveld (Th. 10) tusschen twee ongevoelige banden geisoleerd. Daarna worden achtereenvolgens drie huidtakken, behoorende bij den dorsalen perforeerenden stam, doorgesneden. Het gearceerde deel van het wortelveld wordt dan stuk bij stuk gevoelloos, totdat ten slotte het geheele dorsale gedeelte ervan ongevoelig is geworden.

a. Opheffing der geleiding in de gezamelijke dorsale huidtakken. Na dezen ingreep werd regelmatig het geheele dorsale gedeelte van het geïsoleerde dermatoom ongevoelig gevonden. Voor het juist begrip der ventrale begrenzing van het ongevoelig geworden gedeelte, het volgende. Het was mij sedert lang opgevallen, dat bij zorgvuldige uitgevoerde wortelisolatie, wanneer slechts aan eene zijde van het ruggemerg geopereerd was geworden, de grenzen van het geïsoleerde wortelveld, op een bepaalde plaats een duidelijke knik vertoonden. Deze knik ontstaat, doordat op eenigen afstand van de dorsale lichaamsmiddenlijn, zoowel de craniale, als de caudale grens van het wortelveld, iets craniaalwaarts verspringt. In de craniale grens ligt deze knik steeds iets meer dorsaalwaarts, dan in de caudale grens. Het is nu opmerkelijk, dat de ventrale grens der gevoelloosheid, die

ontstaat na doorsnijding der dorsale zenuwtakken, telkens gevonden wordt, als een rechte lijn, welke juist boven deze knik, de craniale met de caudale grens verbindt. Het verloop van deze lijn is dus craniocaudaal. Maar tevens wijkt zij iets dorsoventraal af. De lateroventrale zenuwen verzorgen dus in het wortelveld, een gebied, dat tot boven de beschreven knik in de grenzen ervan reikt.

b. Heft men de geleiding in de gezamenlijke lateroventrale takken op, dan wordt het geheele ventrale gedeelte van het wortelveld

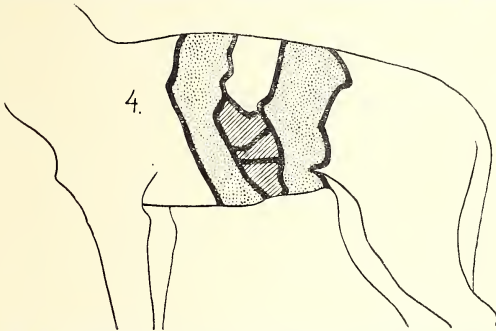


Fig 4. Hetzelfde als in Fig. 3, voor takken van den lateroventralen stam. (Het geisoleerde wortelveld is waarschijnlijk ongeveer Th. 12. Bij de sectie werd dit vergeten vast te stellen).

ongevoelig. De grens welke dit ongevoelig geworden deel, van het nog voelende scheidt, verloopt nu geheel analoog aan de bovenbeschreven grens, begint echter juist ventraal van de knik. De dorsale huidtakken verzorgen dus in het wortelveld een gebied, dat tot even onder de genoemde knik reikt.

Vergelijkt men de hier gevonden grensscheiding, met die gevonden na opheffing der geleiding in de dorsale takken, dan blijkt, dat de ventrale grens van het dorsale gebied, niet juist met de dorsale grens van het ventrale gebied samenvalt, maar dat een zij het ook vrij geringe wederzijdsche overgrijping plaats vindt. De in de grenslijnen van het wortelveld gevonden knik, blijkt dus juist daar te liggen, waar het dorsale en lateroventrale gedeelte van het dermatoom tegen elkander stooten. De craniaalwaartsche richting van den knik, duidt er op, dat de lateroventrale afdeeling iets meer craniaalwaarts moet liggen, dan de dorsale. Dit feit is reeds door Bolk [1]) vastgesteld waar hij in 1897 een „discrepantie" der dorsale en ventrale dermatoomstukken vond, bij den mensch, op den romp. Van deze discrepantie,

[1]) L. Bolk, Een en ander uit de segmentaal anatomie van het menschelijk lichaam. Ned. Tijdschrift v. Geneeskunde. 1897. I blz. 982—995, en 1897 II. blz. 365—379. (vgl. vnl. blz 366 en volg.).

is bij de experimenteel bepaalde dermatomen, de genoemde „knik", een uiting. Ook in de kliniek is door Eichhorst[1]) (1888) bij dwars laesies van het ruggemerg in het rompgebied, op iets dergelijks gewezen geworden.

c. Opheffing der geleiding in afzonderlijke takjes der dorsale en lateroventrale zenuwen.

Zoowel in de dorsale, als in de lateroventrale afdeeling van het wortelveld, kan men de geleiding in de afzonderlijke takjes der perforeerende zenuwen, onderbreken. Het blijkt dan, dat, zoolang men zich bepaalt tot de grootere takken, elk van deze binnen het wortelveld, een klein gebied verzorgt, dat zoowel de craniale, als de caudale grens van het wortelveld bereikt, en overigens door craniocaudaal verloopende lijnen afgegrensd wordt. Het geheele wortelveld vervalt dus in een reeks kleine gebieden, welke in dorsoventrale richting naast elkander liggen. De mediodorsale tak heeft zijn huidgebied vlak aan de dorsale middenlijn, de dorsolaterale tak, daarentegen, heeft een uitbreidingsgebied, dat meer ventraal dan het vorige, tegen het laterale deel van het dermatoom aanligt. Een dergelijke rij-opeenvolging vindt men ook voor de gebieden, beantwoordend aan de verschillende lateroventrale takken.

Snijdt men zeer fijne takjes door, dan blijkt òf niets van ongevoeligheid, òf men vindt een onregelmatige gevoellooze vlek, ergens in het wortelveld. Uit het feit, dat na doorsnijding van zulke kleine takjes, vaak geen ongevoeligheid gevonden wordt, kan men afleiden, dat de uitbreidingsgebieden der takken van de huidzenuwen eenigzins over elkander heen moeten grijpen. Hoeveel dit echter is, heb ik niet kunnen vaststellen.

III. Ten slotte heb ik nog eenige aandacht geschonken aan de zenuw van de groote huidspier. Nährich[2]) verzekert, dat prikkeling van deze zenuw, naast samentrekking in de huidspier, ook pijnuitingen te voorschijn roept, terwijl de huidgevoeligheid, na doorsnijding ervan, verminderd was. Van dit laatste heb ik mij niet kunnen overtuigen. Bovendien is het wel zeker, dat bijv. een geïsoleerd wortelveld, na doorsnijding van den geïsoleerden wortel, of na doorsnijding der perifere takken, volstrekt en geheel ongevoelig wordt, terwijl de genoemde huidspierzenuw intact is. Aan de huidgevoeligheid, neemt die zenuw dus waarschijnlijk geen deel. Dit neemt niet weg, dat ik Närich's aangave, dat na doorsnijding, prikkeling van den centralen stomp, pijnlijk is, kan bevestigen. Mogelijk speelt hier de spierzin een rol.

[1]) H. Eichhorst, Verbreitungsweise der Hautnerven beim Menschen. Zeitschr. f. Klin. Medicin. Bd. XIV. S. 519. Berlin 1888.

[2]) L. c. blz. 95—96.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 142^c uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST: „*Verdere proeven met vloeibaar helium. M. Voorloopige bepaling der soortelijke warmte en van het warmtegeleidingsvermogen van kwik bij temperaturen, die met vloeibaar helium verkregen kunnen worden, benevens eenige metingen van thermokrachten en weerstanden ten behoeve van deze onderzoekingen*”

§ 1. *Inleiding.*

Bepalingen van de soortelijke warmte en van het warmtegeleidingsvermogen van kwik werden van bijzonder belang geacht met het oog op de discontinuïteit bij 4°.19 K. in den galvanischen weerstand van dit metaal gevonden. De voorloopige resultaten zijn reeds in Meded. N°. 133 aangeduid, de metingen werden nl. reeds in Juni 1912 verricht. Daar wij vonden, dat door eenige verbeteringen in de proefneming de nauwkeurigheid der uitkomsten belangrijk verhoogd kon worden, wenschten wij de proeven, die wij slechts als een eerste verkenning op dit gebied beschouwen, te herhalen. Bijzondere omstandigheden verijdelden dit, zoo kwamen wij eerst thans, nu op die herhaling vooreerst geen uitzicht meer blijkt te zijn, tot eene mededeeling omtrent de bijzonheden van ons onderzoek.

§ 2. *Thermokrachten.* Als eerste moeilijkheid bij deze onderzoekingen deed zich de keuze van een geschikten thermometer voor. De reeds verrichte metingen betreffende den weerstand van platina, goud en kwik bij heliumtemperaturen gaven weinig hoop, dat men onder de metalen een geschikt materiaal voor weerstandsthermometers zou vinden. Daarom hebben wij een reeks van thermo-elementen onderzocht. Het goud-zilver-thermoelement, dat bij waterstoftemperaturen een geschikte thermometer bleek[1]), had wel is waar ook bij de hoogere helium-temperaturen nog een tamelijk groote thermokracht; bij de lagere nam echter de thermokracht snel af, zoodat dit element niet aan de te stellen eischen voldeed Verder was dit element in het geheel niet vrij van op de plaatsen van sterk temperatuurverval in den cryostaat optredende storende thermo-krachten die nauwkeurige temperatuurbepalingen onmogelijk maken. Aan dit euvel leden eveneens bijna alle andere elementen. Ook afgezien daarvan echter bleek geen der combinaties geschikt. Wij deelen toch de uitkomsten van onze metingen mede omdat deze duidelijk aantoonen dat *de thermokracht* in overeenstemming met de ontwikke-

[1]) Vergelijk H. KAMERLINGH ONNES en J. CLAY Comm. Leiden N°. 107*b*.

lingen van NERNST en van KEESOM [1]) voor alle onderzochte thermoelementen *bij helium-temperaturen tot nul nadert.*

De verschillende draden werden tegen koper gemeten. Na een voorloopig onderzoek, waarbij ook nog de thermokrachten van *Ni* en een zes-tal *Au-Ag* legeeringen werden gemeten, waren de in de

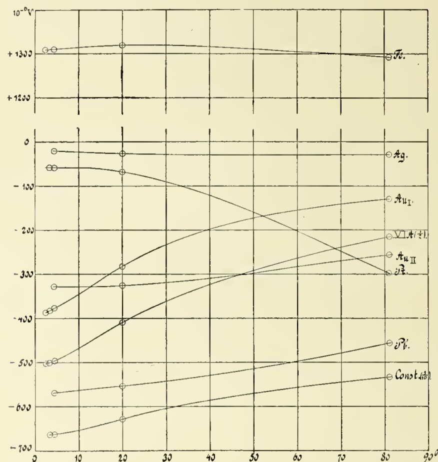


Fig. 1.

Thermokrachten tegen koper.								
T	*Ag*	Au_1	Au_2	*Pt*	*Pb*	*Fe*	Const.	VI A [2])
81° K.	−28	−129	−257	−298	−457	+1293	−5320	−432
20°	−28	−282	−326	−68	−553	+1319	−6280	−819
4°26	−21	−375	−328	−58	−559	+1309	−6630	−990
3°20	—	−383	—	−59	—	+1309	−6630	−1002
2°26	—	−386	—	—	—	—	—	−1004

[1]) W. NERNST, Theor. Chem. 7e Aufl. 1913 p. 753. Berl. Sitz. Ber. 11 Dez. 1913 p. 972.
W. H. KEESOM, Leiden. Comm. Suppl. No. 30 (Zitt. Versl. Mei 1913).

[2]) *Au* met 0,476 gew. % *Ag*.

volgende Tabel opgenomen, voor combinaties in aanmerking komende metalen en legeeringen, als meest belovende voor het onderzoek in helium uitgekozen.

In figuur 1 zijn hun thermokrachten tegen koper bij de temperatuur T, opgegeven in de eerste kolom, voorgesteld. De 2[de] soldeerplaats bevond zich op een temperatuur van 16° C.

§ 3. *Verandering van den weerstand van legeeringen met de temperatuur.* Toen het nu niet mogelijk scheen een geschikt thermo-element te vinden, viel onze aandacht op de weerstandsverandering van het reeds door KAMERLINGH ONNES en CLAY bij waterstof-temperaturen op zijn weerstand onderzochte constantaan. Deze legeering vertoont in het bedoelde gebied reeds bij afnemende temperatuur een belangrijke weerstandsvermindering; het was dus waarschijnlijk dat constantaan bij helium-temperaturen geschikt als weerstands-thermometer gebruikt kon worden. Proeven hebben bewezen dat dit inderdaad het geval is. Latere metingen (zie Med. N°. 142*a* § 4) brachten aan het licht dat ook manganin, hetwelk eveneens bij lagere temperatuur in weerstand begint af te nemen, reeds bij zuurstoftemperatuur merkbaar kleineren weerstand dan bij gewone temperatuur heeft, voor temperatuurmetingen in helium gebruikt kan worden.

§ 4. *Soortelijke warmte van kwik. a. Inrichting van de proef.* De methode, die voor de bepaling der soortelijke warmte werd toegepast, herinnert het meest aan de door NERNST in zijne onderzoekingen over de soortelijke warmte gebruikte. Een blokje vast kwik hing vrij in een hoog vacuum en werd electrisch gestookt. Met een constantaanweerstandsthermometer werd de temperatuursverhooging bepaald. Om het blokje vast kwik te verkrijgen werd het vloeibare metaal (zie fig. 2 met vergroote detailfiguur) in het glas C gegoten door een capillair trechterbuisje dat door m gestoken kon worden. Van tevoren werd eveneens door een trechtertje een weinig zuiver pentaan onder in C gebracht hetwelk bij het ingieten van het kwik een laagje tusschen het glas en het kwik blijft vormen. In het kwik werd een $^1/_{20}$ mm. dik stalen hulsje H gedompeld waarin zich de stookdraad bevond, een met zijde geïsoleerde constantaandraad, die nog met een dun laagje celluloide bekleed was om elk electrisch contact met het kwik te voorkomen. Om het hulsje was een tweede constantaandraad gewikkeld, die als thermometer dienst moest doen. Het hulsje was door zijden draadjes eveneens verstijfd met celluloide aan een glazen stangetje bevestigd, dat zich in de buis B op en neer kon bewegen en door insnoeringen in het glas gecentreerd gehouden werd. Dit staafje was aan een zijden draad bevestigd die

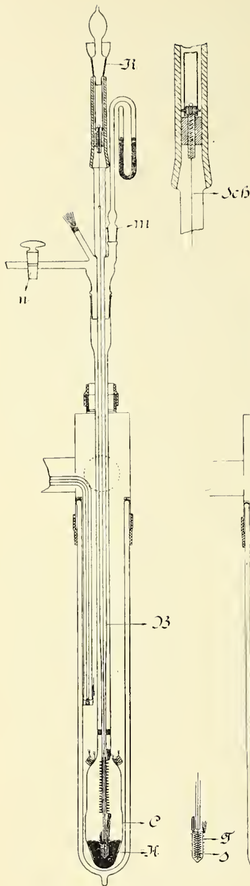


Fig. 2.



Fig. 3.

door draaien van de kraan K op en neer geschroefd kon worden. Het kwik werd nu door afkoeling tot de temperatuur van vloeibare lucht bevroren. Het laagje pentaan, dat over het glas uitgebreid is, werkt bij deze temperatuur als een taai smeermiddel en voorkomt het vastvriezen van het kwik aan den wand. Na het bevriezen werd het blokje met behulp van de kraan K opgeschroefd en liet men de temperatuur tot ongeveer —50° C. oploopen. Vervolgens werd met een Gaede kwikpomp hoog vacuum gemaakt en het pentaan in een in vloeibare lucht gedompelde buis afgedistilleerd. Bij de proefneming bleek de warmte-isolatie van het kwikblokje zoo goed, dat niettegenstaande het weer tegen de glaswand werd neergelaten de temperatuur tientallen graden boven die van vloeibaar helium bleef. Daarom moest een weinig gas worden toegelaten om het blokje af te koelen. Dit laatste gelukte daarna dan ook volkomen, maar het weder verwijderen van dit gas kon in den korten tijd, die voor de proefnemingen beschikbaar was, niet voldoende snel geschieden. De warmteafgifte van het kwik was derhalve zeer groot (daling van het temperatuurverschil tot de helft in ongeveer 100 seconden) en de correctie, die hiervoor aan de temperatuurstijging gedurende het stooken aan te brengen is, blijft dan ook de grootste bron van onzekerheid. Toch schijnen de resultaten wel tot op ongeveer 10% nauwkeurigte kunnen zijn.

De verwarmingswaarde van het stalen hulsje met den thermometer en den stookdraad werd later in een afzonderlijke proef bepaald. Het hiervoor gebruikte toestel is in fig. 3 afgebeeld.

b. Uitkomsten. Meting bij het kookpunt van helium. De toegevoerde hoeveelheid warmte bedroeg 1,10 cal., de temperatuurstijging gecorrigeerd voor het warmteverlies gedurende de verwarmingsperiode was 2,22 graden K., terwijl de hoeveelheid warmte, noodig om het ijzeren hulsje met de thermometers 2,22 graden K. te verwarmen, in een afzonderlijke proefneming bepaald, 0.11 cal. bedroeg. Proefmetingen toonden aan dat de temperaturen van 't als thermometer gebruikte stookdraadje en 't thermometertje buiten het stalen hulsje gelijk waren. De massa van het kwik was 314 gram, zoodat men de gemiddelde soortelijke warmte tusschen 4°,26 K. en 6°,48 K. gelijk vindt aan 0,00142 cal./gr. graad K.

De betrekking van GRÜNEISEN [1] $\frac{w}{T} \backsim c_p$ zou [2]) voor 4°.27 K. geven $c_p = 0.0037$.

Meting bij 3°.5 *K.* Vervolgens werd de proefneming bij de temperatuur van tot 6 cM. gereduceerd helium herhaald. Voor de gemiddelde soortelijke warmte tusschen 2°93 K. en 3°97 K. werd 0.000534 cal./gr. graad K. gevonden.

Berekenen we nu uit deze gemiddelde waarde der soortelijke warmte de waarde van deze grootheid voor eene bepaalde temperatuur en wel volgens DEBIJE voor onze zeer lage temperaturen stellende:

$$c = C \, . \, T^3,$$

zoodat de gemiddelde soortelijke warmte tusschen twee temperaturen T_1 en T_2

$$\bar{c} = \frac{C\,(T_1{}^4 - T_2{}^4)}{4(T_1 - T_2)} \, .$$

Wij vinden uit beide waarnemingen $C = 0.0000088$ resp. 0.0000127. De overeenstemming is zeker niet bevredigend doch wanneer men rekent dat de absolute temperatuur in de 4^e macht voorkomt en dus kleine fouten in T zeer groote in C tengevolge zullen hebben mag men uit de waarnemingen wel het besluit trekken, dat er *bij het sprongpunt niet iets bijzonder opvallends in de specifieke warmte zich voordoet* en, een oogenblik aannemende dat er in 't geheel geen sprong in de specifieke warmte is, zich met een voorloopige middenwaarde $C = 0.0000110$ voor kwik bij deze lage temperaturen wel tevreden stellen. Wij krijgen dan

$$c = CT^3 = 0\,0000110 \; T^3$$

[1]) E. GRÜNEISEN, Verh. d. Duitschen Phys. Ges. 1913 p. 186.

[2]) Vergelijk KAMERLINGH ONNES en HOLST, Leiden Comm. N⁰. 142*a* Zitt. Versl. Juli 1914.

of voor een grammol.

$$c = 0.00220\ T^3.$$

Voor de door DEBIJE ingevoerde karakteristieke constante θ vinden wij met $c_\infty = 5.96$ en:

$$c = 0.00220\ T^3 = 77{,}938 \frac{T^3}{\theta^3} c_\infty = 464 \frac{T^3}{\theta^3}$$

$$\theta = 60.$$

De soortelijke warmte is hier feitelijk bij constanten druk en niet bij constant volume bepaald. Bij deze berekening is van het verschil der soortelijke warmten c_v en c_p bepaald door

$$c_v = c_p - A c_p^2\ T$$

afgezien. A toch is ongeveer $7{,}2 \cdot 10^{-5}$. c_p is klein en T is ook klein.

We kunnen verder onze resultaten met die vergelijken, welke bij minder lage temperaturen door POLLITZER [1]) zijn verricht, wanneer we weder van de formule van DEBIJE gebruik maken. We berekenen daartoe eene waarde van θ, die zich zoo goed mogelijk bij de door POLLITZER medegedeelde cijfers voor $\dfrac{c}{c_\infty}$ aansluit en nemen als zoodanig 110. In figuur 4 is c_v als funktie van T volgens DEBIJE geteekend,

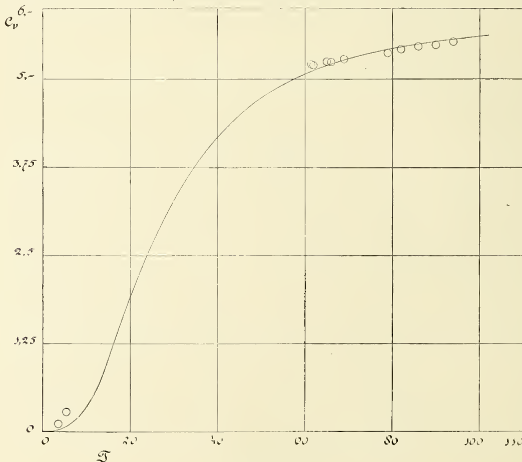


Fig. 4.

de experimenteel bepaalde punten zijn door cirkeltjes aangegeven.

1) Zie F. POLLITZER. Zeitschr. f. Elektrochem. 1911. p. 5.

De overeenstemming voor de heliumtemperaturen is slecht, zooals te verwachten was wegens het verschil van de voor θ gebruikte en de door ons uit onze waarnemingen afgeleide waarde. Intusschen is op te merken, dat ook in de waarneming van POLLITZER reeds een duidelijke afwijking van de kromme volgens DEBIJE is op te merken en wel in den zin van eene vermindering van θ (ongeveer 115—102) met dalende temperatuur, welke volgens onze waarneming dan tot bij heliumtemperaturen zeer aanzienlijk zou zijn. Verder dat volgens de formule van LINDEMANN en vergelijkende met lood (88) voor kwik $\theta = 61$ te verwachten is.

§ 5. *De warmtegeleiding.*

Het warmtegeleidingsvermogen van kwik werd met behulp van het hier naast in fig. 5 afgebeelde toestelletje bepaald. In een *U*-vormig aan de eene zijde gesloten dubbelwandig buisje was kwik gegoten. In het gesloten been bevond zich een met celluloid geïsoleerde constantaandraad *S* die aan het vrije einde met het kwik contact maakt. Deze diende als stookdraad. De stroomafvoer geschiedde door het kwik zelf met behulp van een in het open been gedompelde draad. Het temperatuurverval werd gemeten met drie constantaanthermometertjes T_1, T_2, T_3 uit draad van $^1/_{50}$ mm. gewikkeld op een glazen buisje. De inrichting wordt verder toegelicht door de schematische figuur.

Fig. 5.

Alle draden waren aan elkaar met twee afvoerdraden verbonden, die door een laagje celluloïd geïsoleerd waren en verder vrij door het vloeibare helium omspoeld werden. Ten gevolge van een verkeerde manipulatie bij de voorbereiding was er een weinig kwik uit het *U* buisje geloopen, zoodat bij de metingen slechts de twee benedenste thermometertjes gebruikt konden worden.

Bij twee verschillende temperaturen, waarvan de eene boven, de tweede beneden het sprongpunt in den elektrischen weerstand ligt, werd nu de in de stookdraad ontwikkelde warmte en het daardoor veroorzaakte temperatuurverval gemeten. De doorsnede van het kwikcylindertje bedroeg 0.47 cM^2, de afstand der thermometertjes 5,0 cM.

Bij het kookpunt van helium was de toegevoerde energie 0,633 watt/sec., het daardoor veroorzaakte temperatuur-verschil 0.58 graad; bij 3°7 0,0365 watt sec. en 0,23 graad.

Hieruit vindt men voor het gemiddelde warmte-geleidingsvermogen tusschen 4°,5 K. en 5°,1 K. $k = 0.27$ cal/cm. sec. en tusschen 3°.7 K. en 3°.9 K. $k = 0.40$ cal/cm. sec.

Het eerste wat ons treft is, dat *een opvallende sprongsgewijze*

verandering, zooals bij 4°19 in het elektrisch geleidingsvermogen gevonden werd, hier *niet voorhanden* is. Wel is met afnemende temperatuur het warmtegeleidingsvermogen veel grooter geworden. Daar voor vast kwik geen direkte bepalingen bestaan, kunnen we slechts een ruwe schatting hiervan maken met behulp van de wet van WIEDEMANN en FRANZ.

Bij het smeltpunt bedraagt het electrisch geleidingsvermogen van vloeibaar kwik 1,1. 10^4 cM.$^{-1}$ Ω^{-1} en voor vast kwik ongeveer 5 maal zoo veel, dus 5,5 10^4 cM.$^{-1}$ Ω^{-1}. Hieruit volgt door vergelijking met lood bijv. een waarde van ongeveer 0,075 voor het warmte-geleidingsvermogen. De waarden hier in vloeibaar helium verkregen zijn 3,5 en 5,5 maal zoo groot.

Voor de boekerij worden ten geschenke aangeboden:

1. door den Heer A. F. HOLLEMAN een exemplaar der dissertatie van den Heer H. P. HEINEKEN: „*Over de nitratie der para-halogeenbenzolen.*"

2. door den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON een exemplaar der dissertatie van den Heer E. B. WOLFF: „*Temperatuurmetingen in een Dieselmotor.*"

3. door den Heer W. EINTHOVEN, namens den Heer Dr. D. A. DE JONG, een exemplaar van diens „*Overzicht der niet-bacterieele parasitaire ziekten*" Deel 1.

De vergadering wordt gesloten.

(17 September, 1914).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 31 October 1914.

DEEL XXIII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de heeren J. C. KLUYVER, J. CARDINAAL, C. A. PEKELHARING, H. ZWAARDEMAKER, F. A. H. SCHREINEMAKERS en A. F. HOLLEMAN dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Kennisgeving van het overlijden op 26 September l.l. van het lid der Akademie, Dr. W. A. VAN DORP.

Deze kennisgeving is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Naar aanleiding van dit overlijden zegt de Voorzitter:

Wij betreuren in

WILLEM ANNE VAN DORP

die ons op den dag onzer laatste vergadering op 66-jarigen leeftijd ontviel — hij was den 9den December 1847 te Rotterdam geboren — een nauwgezetten en onvermoeid werkzamen scheikundige, die in de ontwikkeling der organische chemie een belangrijk aandeel heeft gehad.

Van Dorp's levensloop en de omstandigheden waarin hij verkeerde, zijn anders geweest dan die van de meesten onzer. Geene Nederlandsche Universiteit heeft hem onder hare leerlingen geteld en later is geene onzer inrichtingen van hooger onderwijs erin geslaagd, hem aan zich te verbinden. Naast zijn wetenschappelijk werk was het niet het onderwijs, maar de industrie, waaraan hij zich gewijd heeft.

Na een kort verblijf aan de toenmalige Polytechnische School te Hannover studeerde hij aan de Universiteiten te Göttingen, Heidelberg en Berlijn, waar hij door mannen als Wöhler, Fittig, Bunsen, Baeyer en Liebermann in het vak zijner keuze werd ingeleid, terwijl hij, wat de natuurkunde betreft, Kirchhoff en Helmholtz tot leermeesters had. Den 10den Juni 1871 verwierf hij te Heidelberg den doctoralen graad. Hij was toen reeds eenigen tijd in het laboratorium van Liebermann te Berlijn werkzaam, waaraan hij weldra als eerste assistent verbonden werd. Ook gaf hij als privaatdocent aan de Gewerbe-Akademie een college over gasanalyse, een onderwerp waarmede hij zich onder leiding van Bunsen vertrouwd had gemaakt.

Van het opgewekte wetenschappelijke leven te Berlijn heeft van Dorp veel genoten, maar zijn hart trok hem naar Neder-

land terug en zoo zocht hij hier een aan zijne neigingen passenden werkkring te vinden. Hij slaagde daarin door den aankoop in 1875 van eene raffineerderij aan de Baangracht te Amsterdam, die hij tot voor eenige jaren met groote zorgvuldigheid heeft gedreven. Hij verbond daarmede een eenvoudig laboratorium, waarin, zoodra de aan zijne onderneming verbonden werkzaamheden waren afgedaan, zuiver wetenschappelijk onderzoek werd ter hand genomen. Daarbij stond hij echter niet alleen; hij werkte in gestadig overleg met ons tegenwoordig medelid HOOGEWERFF, die zich hetzij in het laboratorium van VAN DORP, hetzij in zijne eigen werkplaats, eerst te Rotterdam en later te Delft, met dezelfde vraagstukken bezig hield. De uitkomsten werden in gemeenschappelijke publicaties neergelegd. Zeldzaam voorbeeld van eene hoogst vruchtbare en gedurende een kwart eeuw voortgezette samenwerking van twee in verschillende steden wonende onderzoekers.

Hoewel VAN DORP niet sterk van gestel was, genoot hij, dank zij zijne ingetogen levenswijze, eene goede gezondheid, die hem tot ingespannen arbeid in staat stelde. En ook toen hij Amsterdam verliet en zich te Naarden vestigde, waar hij de beschikking over een klein laboratorium in de Chemische Fabriek „Naarden" had, mocht men nog veel van zijne werkzaamheid verwachten. Die hoop is helaas niet verwezenlijkt; hij bezweek aan een hartlijden, dat zich in het begin van 1912 geopenbaard had.

De beteekenis van VAN DORP's werk in bijzonderheden te doen uitkomen, moet ik aan meer bevoegden overlaten. Maar ik mag niet nalaten, den indruk weer te geven, dien de mij door enkele medeleden verstrekte gegevens op mij gemaakt hebben, en mijne bewondering uit te spreken voor de talrijkheid der verkregen uitkomsten en voor de volharding waarmede een opgevat onderzoek in al zijne vertakkingen werd voortgezet en een eenmaal deugdelijk bevonden methode in vele richtingen werd toegepast.

Zijn eerste onderzoek, waarin hij met LIEBERMANN medewerkte, betrof de cochenille-kleurstof, waaruit hij eene stof verkreeg, die een homoloog van het anthraceen bleek te zijn.

Zoo kwam hij er toe, de synthese van deze verbinding en hare homologen ter hand te nemen. Het gelukte hem, het anthraceen door verhitting van een der benzyltoluolen te verkrijgen en zoo tevens de structuur ervan vast te stellen, eene uitkomst die zeer de aandacht trok, zoodat FITTIG bij de bespreking der formule van het anthraceen verklaarde: „Vor Allem spricht für diese Formel die schöne Synthese, welche VAN DORP vor einigen Wochen publicirte”.

Uit zijne onderzoekingen volgde tevens de structuur der benzyltoluolen, terwijl hij, op dezelfde wijze met een xylylderivaat te werk gaande, een homoloog dimethylanthraceen verkreeg.

De methode bestond in eene afscheiding van waterstof door verhitting. VAN DORP kwam nu al spoedig op het denkbeeld, die afscheiding door toevoeging van een gemakkelijk reduceerbaar metaaloxyde, b.v. van loodoxyde, te bevorderen. De methode, die hij zoo had gevonden, diende hem o.a. voor het onderzoek van verschillende koolwaterstoffen uit de steenkolenteer, waarbij hij het naphtaalzuur bereidde en de structuur daarvan vaststelde. Hij paste haar ook in samenwerking met BEHR o.a. op de tolylphenylketonen toe, waarbij de synthese van het anthrachinon gelukte, en in samenwerking met DE LA HARPE op het fluoreen. Daarbij werd eene gekleurde koolwaterstof verkregen, die gebleken is, de eerste te zijn van de vele jaren later ontdekte groep der fulveenen.

Uit de lange reeks van onderzoekingen, die wij aan VAN DORP en HOOGEWERFF te danken hebben, kan ik slechts enkele grepen doen. Uitgaande van de oxydatie van organische stikstofverbindingen door kaliumpermanganaat in alkalische oplossing, kwamen zij tot eene belangrijke studie van het gedrag der kina-alkaloïden bij die oxydatie en daarna van de pyridinecarboonzuren en van het chinoline. Hieraan sloot zich het onderzoek van het door hen ontdekte isochinoline en de bepaling van de structuur daarvan aan, waarop eene uitvoerige studie van de cyaninekleurstoffen volgde. De onderzoekingen over deze verbindingen leidden hen vervolgens tot eene bestudeering der reactie van HOFMANN, die op amiden achter-

eenvolgens broom en een alkali liet inwerken. Eene door hen ter vermijding van bijreacties in deze methode gebrachte wijziging, bestaande in de toepassing van onderbromigzure alkaliën, is ook in de handen van andere onderzoekers zeer vruchtbaar gebleken. Zij zelf maakten er in vele opzichten met goed gevolg gebruik van, pasten haar ook op imiden toe en kwamen zoo tot eene bereiding van het anthranilzuur, die voor de kunstmatige indigofabricage van groote beteekenis werd.

Ik zou nog op vele andere uitkomsten kunnen wijzen, maar bepaal mij ertoe, U aan de talrijke door hen gemaakte en onderzochte verbindingen van organische zuren met zwavelzuur, en van organische zuren onderling te herinneren, alsmede aan de verbindingen van phenolen, ketonen en aldehyden met zwavelzuur en phosphorzuur.

Zoowel door de belangrijkheid der resultaten als door de nauwkeurigheid en scherpzinnigheid waarvan het blijk gaf vond VAN DORP's werk bij zijne vakgenooten groote waardeering. Daarvan getuigde, kort na zijn vertrek naar Nederland, zijne benoeming tot buitenlandsch bestuurslid van de Deutsche Chemische Gesellschaft, later, in 1887, zijne verkiezing in deze Akademie en eindelijk de aanbieding van het eerelidmaatschap der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Ook voor zijne bemoeiingen voor het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, waarvan hij vele jaren hoofdredacteur was, zijn de vakgenooten hem dankbaar. En terwijl hij zoo op verschillende wijzen zijne krachten aan de zuivere wetenschap wijdde, bevorderde hij, niet alleen door zijne eigen onderneming, maar o. a. ook als commissaris der Amsterdamsche Chinine-fabriek, de chemische nijverheid.

Warme belangstelling toonde hij ook in het onderwijs. Hij was van 1881 tot 1898 achtereenvolgens lid, secretaris en voorzitter van de commissie van toezicht op het middelbaar onderwijs te Amsterdam, daarna tot 1910 curator van het stedelijk gymnasium en ook vele jaren lid van de commissie van toezicht op de kweekschool voor onderwijzers en onderwijzeressen. De stipte nauwgezetheid waarmede hij deze functiën

vervulde, zijn helder en bezadigd oordeel werden zeer op prijs gesteld.

Het lag niet in van Dorp's aard, op den voorgrond te treden, maar stil en eenvoudig deed hij wat hij te doen vond, en wie met hem in aanraking kwam leerde hem hoogachten als een veelzijdig begaafd, bescheiden en welwillend man. Zoo hebben ook wij hem leeren kennen en zoo zal hij in waardeerende en dankbare herinnering bij ons voortleven.

Natuurkunde. — De Heer HAGA brengt, mede namens de Heeren W. H. JULIUS en J. P. KUENEN, het volgende rapport uit:

In onze handen werd gesteld een brief van Z.Exc. den Minister van Marine van 7 Juli 1914, waarin de voorlichting der Kon. Akademie van Wetenschappen verzocht werd in zake van mededeelingen, in verschillende bij den brief gevoegde tijdschriften en nieuwsbladen, over twee onderwerpen.

Het eerste onderwerp heeft betrekking op de mogelijkheid, door middel van bepaalde stralen, springstoffen tot ontploffing te brengen, zelfs op afstanden van 10 K.M., zooals o. a. de italiaansche ingenieur ULIVI beweerde te kunnen doen.

Het tweede onderwerp handelt over gevaren, die op schepen zouden bestaan, doordat, bij seinen van draadlooze telegrafie, de, in het scheepstuig geïnduceerde, vonken brand zouden kunnen veroorzaken.

Wat het eerste punt betreft, zoo moet Uwe Commissie opmerken, dat alles, wat we op dit oogenblik van de, naar HERTZ genoemde, electrische trillingen weten, ons de overtuiging geeft, dat die trillingen niet tot in volkomen gesloten metalen omhulsels kunnen doordringen en er dus ook geen werking kunnen uitoefenen. Bevinden zich dus springstoffen in dergelijke omhulsels, zoo is het uitgesloten dat ze door van buiten komende HERTZ'sche electrische trillingen tot ontploffingen kunnen gebracht worden.

Infraroode en ultraviolette stralen zijn, evenals lichtstralen electrische trillingen, alleen door de grootte der golflengte van de electrische trillingen van HERTZ onderscheiden. Het is bekend dat ook deze stralen niet door metalen omhulsels heendringen.

Slechts stralen, waarvan de golflengte van de orde van den afstand der metaalmoleculen is, kunnen metaal doordringen en dus binnen in metalen omhulsels werkingen, b.v. chemische, teweegbrengen. Zulke stralen zijn ons in de Röntgenstralen en in de, door radio-actieve stoffen uitgezonden, gammastralen bekend. Deze stralen kunnen echter, tot nu toe, niet in zoodanige sterkte verkregen worden, dat hun werking verder dan tot op een gering aantal meters merkbaar is.

Daar nu volgens de beschrijving der proeven van ULIVI, voorkomende in de, den brief van den Minister vergezellende aflevering der Artilleristische Monatshafte, Mei 1914, alleen van HERTZ'sche electrische en van infraroode stralen gebruik gemaakt werd, is van deze proeven geene uitwerking in den bedoelden zin te verwachten.

De proeven zijn van dien aard, dat het volkomen begrijpelijk is dat, zooals volgens het avondblad van 30 Juli van het Handelsblad uit

Italië bericht werd, in den Italiaanschen Senaat de Minister zich, op een interpellatie, gerechtigd achtte te antwoorden, dat hij niet aan den ernst van den uitvinder geloofde.

Hetzelfde oordeel kan ook gelden voor de proeven van Burr, die volgens hetzelfde artikel in bovengenoemde aflevering met ultraviolette stralen, verkregen door een electrische booglamp, gewerkt had.

Wel is het natuurlijk mogelijk een ontvangtoestel voor draadlooze telegrafie zoodanig in te richten, dat bij aankomst van electrische trillingen, b.v. door middel van een relais, een locaalbatterij een electrischen stroom levert, door welks werking springstof kan ontstoken worden. Het komt ons echter voor dat een dergelijke werking niet door den Minister bedoeld wordt.

Het tweede punt is niet zoo afdoende te behandelen.

Ongetwijfeld zullen bij het draadloos telegrafeeren, evenals in de antennen, in metalen stangen, pijpen, kabels en draden van het schip electrische trillingen geïnduceerd worden, die tot vonken aanleiding kunnen geven.. Het waren toch vonkjes, overspringende tusschen dicht bij elkaar geplaatste geleiders, waarmede Hertz de eigenschappen der electrische trillingen onderzocht.

Het is alleen de vraag: kunnen dergelijke vonken brand veroorzaken? Uit proeven in laboratoria genomen, waarbij, door het doen overspringen van „primaire" vonken, electrische trillingen werden opgewekt, is eenerzijds gebleken, dat men in den „secundairen" geleider vonkjes van $2^1/_2$ m.M. kan verkrijgen, die niet in staat zijn benzinedamp te doen ontvlammen al springen de vonkjes over door een met benzine bevochtigd reepje papier, anderzijds echter dat, bij goede „afstemming" van den secundairen geleider, de vonkjes een gasvlammetje kunnen ontsteken.

Neemt men nu in aanmerking dat de installaties voor draadlooze telegrafie op schepen veel grooter zijn dan in de zooeven vermelde laboratoria en dat schepen ook op korten afstand van sommige groote landstations, die dicht bij de kust gebouwd zijn, kunnen komen, dan is het duidelijk dat de *mogelijkheid* van brandgevaar door geïnduceerde vonken tijdens het seinen niet kan ontkend worden.

Het ware te onderzoeken, of scheepsbranden, waarvan de oorzaak onbekend gebleven is, aan deze vonkjes zouden kunnen worden toegeschreven.

In ieder geval is het aan te bevelen de brandbare stoffen te beveiligen tegen de geïnduceerde vonken, door ze, zooals boven reeds vermeld werd, te bewaren in van alle zijden gesloten metalen ruimten.

Verder kan ieder schip afzonderlijk onderzocht worden, door, het best in het donker, na te gaan, waar, tijdens het seinen, vonkjes

zichtbaar zijn en deze op hun gevaarlijkheid te onderzoeken, door ze te laten overspringen door een reepje met benzine bevochtigd papier. Blijkt uit het ontvlammen der benzine dat de vonkjes gevaar kunnen opleveren, zoo verbinde men de metaaldeelen, waartusschen de vonk overspringt, door metaaldraad met elkander of met andere metaaldeelen van het schip en voorkomt zoodoende het ontstaan der vonk voor het vervolg.

Overbodig zal het wel zijn op te merken, dat licht ontbrandbare stoffen niet in de nabijheid mogen komen van de primaire vonken in de seinkamer; immers hiertegen zal ongetwijfeld steeds worden gewaakt, zooals ook in de bij de stukken aanwezige aflevering van de „Wireless world" medegedeeld wordt.

(*Get.*) H. Haga.
„ W. H. Julius
„ J. P. Kuenen

De vergadering hecht hare goedkeuring aan het rapport, dat, in afschrift met een begeleidend schrijven, namens de Afdeeling aan den Minister van Marine zal gezonden worden.

Scheikunde. — De Heer Schreinemakers biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels.*" XVII.

Wij zullen thans het sub 3 (XVI) genoemde geval beschouwen, nl.: de vaste stof is eene binaire verbinding van een vluchtige en een niet vluchtige component. Een dergelijk geval treedt b.v. op in het stelsel Na_2SO_4 + water + alkohol als de vaste phase het $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$, of in het stelsel $FeCl_3 + HCl + H_2O$, als de vaste stof een der hydraten van het chloorijzer b.v. $Fe_2Cl_6 , 12\,H_2O$ is.

Om de gedachten te bepalen zullen wij aannemen dat van de drie componenten A, B en C (fig. 1) alleen A en C vluchtig zijn, zoodat alle dampen of uit A of uit C of uit $A + C$ bestaan.

In fig. 1 stelt $CA\,de$ een heterogeen veld $L—G$ voor; ed is de vloeistofkurve, CA de bijbehoorende rechte damplijn. De vloeistof d kan dus met den damp A, de vloeistof e met den damp C en elke vloeistof van kurve ed met een bepaalden damp van AC in evenwicht zijn.

Wij hebben vroeger (XVI) gezien dat dit heterogene veld $L—G$ bij drukverlaging op verschillende wijzen kan ontstaan, nl. òf in een der hoekpunten A en C òf in een punt van AC; er kunnen ook

twee heterogene velden ontstaan, het eene in A en het andere in C, die bij verdere drukverlaging ergens in een punt van AC samenvloeien.

In fig. 1 kan men zich het veld $L-G$ op deze verschillende

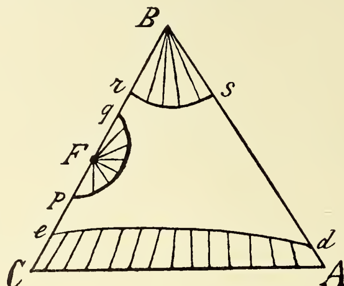


Fig. 1.

wijzen ontstaan denken; kurve ed kan natuurlijk ook hare convexe zijde naar AC keeren. Behalve dit heterogene veld $L-G$ vindt men in fig. 1 ook nog de door pq voorgestelde verzadigingskurve onder constanten druk van de binaire stof F. [De in de figuur geteekende kurve rs laten wij voorloopig buiten beschouwing].

Op dezelfde wijze als wij in het algemeene geval [fig. 11 (I)] of in het bijzondere geval (XI) hebben gehandeld, kunnen wij thans ook de verschillende diagrammen afleiden.

$T < T_F$. Wij nemen eerst eene temperatuur T lager dan het minimumsmeltpunt T_F der binaire verbinding F. Wij vinden thans voor de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F en de bijbehoorende rechte damplijn een diagram zooals fig. 2. In deze figuur, waarin de componenten-driehoek slechts ten deele is geteekend, is hgn de verzadigingskurve onder eigen dampdruk; op zijde CA vindt men de bijbehoorende rechte damplijn Cg_1.

Neemt men, zooals bij de afleiding van fig. 2 verondersteld is, aan dat er noch maximum- noch minimumdrukpunt optreedt, dan neemt de druk van n uit naar h toe; hij is in n dus het laagste en in h het hoogste, zonder echter in n een minimum of in h een maximum te zijn, Uit de afleiding volgt dat de zijden vast—gas en vast—vloeistof der driephasen-driehoeken ten opzichte van elkaar en de zijde CB moeten liggen zooals in fig. 2 is geteekend.

Uit de figuur blijkt dat de binaire vloeistoffen h en n met den

unairen damp C en dat de ternaire vloeistoffen a, c en b met de binaire dampen a_1, c_1 en b_1 in evenwicht kunnen zijn. Het is dui-

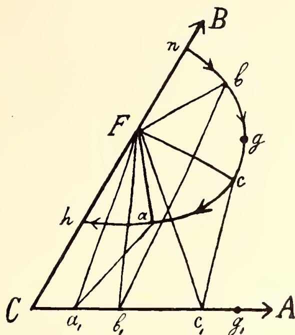


Fig. 2.

delijk dat ergens tusschen de vloeistoffen c en b eene vloeistof g moet liggen, wier bijbehoorende damp g_1 het uiterste punt der rechte damplijn Cg_1 voorstelt.

Doorloopt eene vloeistof kurve hn, eerst van h naar g en daarna van g naar n, dan doorloopt de bijbehoorende damp dus eerst Cg_1 van C uit naar g_1 en vervolgens weer deze zelfde lijn, maar in tegengestelde richting, dus van g_1 uit naar C. Elke damp dezer rechte damplijn Cg_1 kan dus met twee verschillende vloeistoffen, de eene van tak hg en de andere van tak gn in evenwicht zijn.

Men kan dit ook zóó uitdrukken: heeft men een evenwicht $F+L+G$ dan bestaat er bij een anderen druk ook een evenwicht $F+L_1+G_1$, waarin L en L_1 verschillende, G en G_1 echter dezelfde samenstelling hebben.

Uit de afleiding van fig. 2 blijkt dat op kurve hn ook een maximumdrukpunt kan optreden. In fig. 3 is dit geval geteekend; hn stelt weer de verzadigingskurve onder eigen dampdruk en Cg_1 de bijbehoorende rechte damplijn voor; M is het maximumdrukpunt, M_1 de bijbehoorende damp. De punten M_1, M en F moeten natuurlijk op eene rechte lijn liggen.

Terwijl bij den druk P_M slechts één evenwicht nl. $F+L_M+G_{M_1}$ optreedt, bestaan bij elken druk, iets lager dan P_M twee evenwichten, b.v. $F+L_a+G_{a_1}$ en $F+L_c+G_{c_1}$; men kan zich deze in fig. 3 door de driephasendriehoeken Faa_1 en Fcc_1 voorgesteld denken, als men zich beide driehoeken in de nabijheid der lijn FMM_1 denkt.

Uit de afleiding van het diagram volgt dat deze beide driehoeken hunne zijde vast—gas naar elkaar en dus ook naar de lijn FMM_1 toekeeren.

Fig. 3.

Wil men in fig. 1 kurve *ed* en kurve *pq* zich ten opzichte van elkaar zoo laten bewegen, dat op de verzadigingskurve onder eigen dampdruk een minimumdrukpunt optreedt, dan ziet men dat dit onmogelijk is; wel kan men zich eene verzadigingskurve met een maximum- en een minimumdrukpunt denken. Doorloopt men kurve *hn* dan van *n* uit, dan komt men eerst in het maximum- en daarna in het minimumdrukpunt. Wij komen later hierop nog terug.

$T_F < T$. Wij nemen thans eene temperatuur T een weinig boven het minimumsmeltpunt T_F van de vaste stof F. Wij moeten dan twee gevallen onderscheiden, al naar gelang de vaste stof bij smelten uitzet of inkrimpt. Wij nemen alleen het eerste geval.

Wij vinden dan een diagram zooals fig. 4 (XI); men moet zich hierin echter, evenals in fig. 2 en 3, de dampkurve $h_1a_1n_1$ door eene rechte damplijn Cg_1 op zijde CA vervangen denken. Op de mogelijkheid van het optreden van een maximum- en minimumdrukpunt komen wij later terug.

Men kan echter ook kurven krijgen van een vorm zooals kurve *hn* en de daarbinnen gelegen kurven in fig. 6 (XI); deze kurven vertoonen zoowel een maximum- als een minimumdrukpunt.

Teekent men de verzadigingskurven onder eigen dampdruk voor verschillende temperaturen, dan kan men twee hoofdtypen onderscheiden; men kan zich deze door fig. 5 (XI) en 6 (XI) voorgesteld

denken. Bij temperaturen beneden T_F zijn deze kurven circumphasig, boven T_F zijn ze exphasig. In fig. 5 (XI) verdwijnen zij in een punt H op zijde BC, in fig. 6 (XI) in een punt R binnen den driehoek. De bijbehoorende rechte damplijnen verdwijnen in fig. 5 (XI) bij T_H in het punt C; in fig. 6 (XI) verdwijnen zij bij T_R in een punt R_1, het snijpunt der lijn FR met de zijde CA.

Wij zullen enkele punten thans nader beschouwen. Om de evenwichtsvoorwaarden voor het stelsel $F + L + G$ te krijgen, als F eene binaire verbinding van B en C is en als de damp alleen uit A en C bestaat, moeten wij $\alpha = 0$ en $y_1 = 0$ stellen. De voorwaarden (1) (II) gaan dan over in:

$$\left.\begin{array}{ll} Z - x\dfrac{\partial Z}{\partial x} - (y-\beta)\dfrac{\partial Z}{\partial y} = \zeta & \\ & \dfrac{\partial Z}{\partial x} = \dfrac{\partial Z_1}{\partial x_1} \\ Z_1 - x_1\dfrac{\partial Z_1}{\partial x_1} + \beta\dfrac{\partial Z}{\partial y} = \zeta & \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Wij stellen thans:

$$Z = U + RTx \log x \quad \text{en} \quad Z_1 = U_1 + RTx_1 \log x_1 \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierdoor gaan de voorwaarden (1) over in:

$$x\frac{\partial U}{\partial x} + (y-\beta)\frac{\partial U}{\partial y} + RTx - U + \zeta = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$x_1\frac{\partial U_1}{\partial x_1} - \beta\frac{\partial U}{\partial y} + RTx_1 - U_1 + \zeta = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x} + RT \log x = \frac{\partial U_1}{\partial x_1} + RT \log x_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Houdt men de temperatuur constant dan kan men uit (3)—(5) afleiden:

$$[xr + (y-\beta)s + RT]\,dx + [xs + (y-\beta)t]\,dy = A\,dP \quad . \quad (6)$$

$$\left[x_1 r - \beta s + \frac{x_1}{x}RT\right]dx + [x_1 s - \beta t]\,dy = (A + C)\,dP. \quad . \quad (7)$$

$$\left(r + \frac{RT}{x}\right)dx + s\,dy - \left(r_1 + \frac{RT}{x_1}\right)dx_1 = \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1} - \frac{\partial V}{\partial x}\right)dP \quad . \quad (8)$$

Men moet hier natuurlijk in A en C stellen $\alpha = 0$ en $y_1 = 0$. Opdat de druk in een punt der verzadigingskurve maximum of minimum zij, moet $dP = 0$ zijn. Uit (6) en (7) volgt dat dan voldaan moet zijn aan:

$$x\beta + x_1(y-\beta) = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Dit beteekent dat het maximum- of minimum-drukpunt M (x,y)

en het bijbehoorende damppunt $M_1(x_1y_1)$ met F op een rechte lijn liggen (fig. 3).

Om de drukverandering langs eene verzadigingskurve onder eigen dampdruk in hare uiteinden h en n (fig. 2 en 3) te onderzoeken, stellen wij in (6) en (7) $x=0$ en $x_1=0$. Wij vinden dan:

$$[(y-\beta)s + RT]\,dx + (y-\beta)\,tdy = \left[V - v + (\beta-y)\frac{\partial V}{\partial y}\right]dP \quad (10)$$

$$\left[-\beta s + \frac{x_1}{x}RT\right]dx - \beta tdy = \left[V_1 - v + \beta\frac{\partial V}{\partial y}\right]dP \quad . \quad (11)$$

De verhouding $x_1:x$ heeft hierin, zooals uit (5) volgt, eene bepaalde waarde. Elimineert men dy uit (10) en (11) dan vindt men:

$$\left[\beta + (y-\beta)\frac{x_1}{x}\right]RTdx = [\beta V + (y-\beta)\,V_1 - yv]\,dP. \quad . \quad (12)$$

De grootheden in den coëfficient van dP hebben alle betrekking op het binaire evenwicht $F+L+G$. Noemt men ΔV_1 de volumeverandering, als tusschen de drie phasen van dit binaire evenwicht eene reactie plaats grijpt, waarbij de eenheid van hoeveelheid damp ontstaat, dan is:

$$(y-\beta)\,\Delta V_1 = \beta V + (y-\beta)\,V_1 - yv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Wij kunnen voor (12) dus schrijven:

$$dP = \left(\frac{x_1}{x} + \frac{\beta}{y-\beta}\right)\frac{RT}{\Delta V_1}\,.\,dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Wij voeren nu weer, evenals in (XI), de perspectievische concentraties S en S_1 van de stof A in vloeistof en gas in; het is duidelijk dat de perspectievische concentratie S_1 gelijk is aan de ware concentratie x_1 van A in den damp; voor de perspectievische concentratie van A in de vloeistof vinden wij:

$$S = \frac{\beta x}{\beta - y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

zoodat men voor (14) kan schrijven:

$$\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = \frac{x_1}{x}\left(1 - \frac{S}{x_1}\right)\frac{RT}{\Delta V_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Bevat de damp de 3 komponenten dan geldt, zooals wij vroeger gezien hebben, (14) (XI); vervangt men hierin S_1 door x_1, dan gaat deze in (16) over.

Uit (16) volgt dat het teeken der drukverandering in de uiteinden h en n eener verzadigingskurve onder eigen dampdruk afhangt van het teeken van ΔV_1. Nu is ΔV_1 voor het binaire evenwicht $F+L+G$ bijna altijd positief en slechts tusschen de punten F en H_2^x [fig. 5 (XI) en fig. 6 (XI)] negatief. ΔV_1 is dus positief in de punten h

en n van fig. 2 en fig. 3, eveneens in het punt h van fig. 5 (XI) en fig. 6 (XI); ΔV_1 is negatief in het punt n der beide laatste figuren. Verder volgt dat het teeken der drukverandering niet bepaald wordt door de verhouding $x_1 : x$ (de verdeeling van de derde stof tusschen gas en vloeistof) maar wel door de verhouding $S : x_1$ (de perspectievische verdeeling van de derde stof tusschen gas en vloeistof).

Nemen wij nu eene vloeistof der verzadigingskurve onder eigen dampdruk in de nabijheid van het punt h der fig. 2; wij denken ons daartoe driehoek Faa_1 in de nabijheid der zijde BC. Uit de ligging van Fa en Fa_1 ten opzichte van elkaar volgt $S > x_1$. Daar ΔV_1 in h positief is, zoo volgt uit (16) dat de druk bij toevoeging van een derde stof moet afnemen. Men ziet dat dit met de richting van den pijl in de nabijheid van h in overeenstemming is.

In de nabijheid van het punt h der fig. 3 is, zooals uit de ligging van driehoek Faa_1 volgt, $x_1 > S$. Daar ΔV_1 positief is, zoo volgt uit (16) dat de druk bij toevoeging van een derde stof moet toenemen. Dit is met de richting van den pijl in de nabijheid van h in overeenstemming.

In de nabijheid van punt n der fig. 2 en 3 is S negatief; (men denke zich b.v. in fig. 2 driehoek Fbb_1 in de nabijheid van zijde BC) daar ΔV_1 positief is, zoo volgt uit (16) dat in beide figuren de druk van n uit moet toenemen.

Wij vinden dus: in een tusschen C en H gelegen eindpunt eener verzadigingskurve onder eigen dampdruk neemt bij toevoeging eener derde stof de druk af, als de driephasendriehoek zijn zijde vast—gas naar BC keert (fig. 2) en neemt de druk toe, als de driephasendriehoek zijn zijde vast—vloeistof naar BC keert.

Daar dus bij temperaturen lager dan T_F (fig. 2 en 3) de druk van n uit steeds toe- en van h uit toe- of afneemt, zoo vinden wij het volgende. Doorloopt men kurve nh, dan neemt de druk van n uit naar h voortdurend toe (fig. 2), of men komt van n uit eerst in een maximumdrukpunt, waarna de druk tot in h afneemt (fig. 3) of men komt van n uit eerst in een maximum- en daarna in een minimumdrukpunt, waarna de druk tot in h toeneemt.

Daar in punt h van fig. 5 (XI) de druk van h uit afneemt, is hier dus aangenomen dat de driephasendriehoek zijne zijde vast—gas naar BC keert. (Men vergelijke fig. 2 en fig. 4 (XI); in deze laatste figuur denke men zich kurve h_1n_1 echter op de zijde CA). In het punt h van fig. 6 (XI) is aangenomen dat de driephasendriehoek zijn zijde vast—vloeistof naar BC keert.

Beschouwen wij thans het eindpunt n der verzadigingskurve in fig. 5 (XI) en fig. 6 (XI). Daar n tusschen F en H ligt is ΔV_1

negatief; keert de driephasendriehoek nu zijn zijde vast—gas naar BC, dan is $S > x_1$ en volgt uit (16) dat de druk bij toevoeging van een derde stof toeneemt. Wij hebben dan het geval der fig. 5 (XI). Keert de driephasendriehoek echter zijn zijde vast—vloeistof naar BC, dan is $S < x_1$ en volgt uit (16) dat de druk bij toevoeging van een derde stof afneemt. Wij hebben dan het in fig. 6 (XI) voorgestelde geval.

Beschouwt men de in fig. 5 (XI) en fig. 6 (XI) door het punt F gaande verzadigingskurve, dan is voor dit punt $y = \beta$, dus volgens (15) $S = \infty$. Uit (13) volgt eveneens $\Delta V_1 = \infty$. We nemen daarom (12); hieruit volgt voor $y = \beta$

$$\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = \frac{RT}{V-v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Daar fig. 5 (XI) en fig. 6 (XI) voor $V > v$ geteekend zijn, zoo moet langs de door F gaande verzadigingskurve van F uit de druk toenemen.

Daar langs de verzadigingskurven onder eigen dampdruk der fig. 6 (XI) de druk van F uit toe- en van uit een punt n, in de nabijheid van H gelegen, afneemt, zoo moet er tusschen F en n dus een punt liggen, van waar uit de druk noch toe- noch afneemt. Dit punt is dus het maximum- of minimumdrukpunt eener verzadigingskurve, dat niet binnen den komponentendriehoek ligt, maar dat toevalligerwijze op zijde BC valt. Uit de figuur volgt dat dit punt een minimumdrukpunt is; wij zullen dit het punt m noemen.

De grenskurve (nl. de meetkundige plaats der maximum- en minimumdrukpunten) gaat dus door de punten m en R; van m tot R stelt zij minimum-, van R uit verder den driehoek binnen stelt zij maximumdrukpunten voor. Deze laatste tak kan ergens tusschen H en C op zijde BC eindigen.

Het eindpunt eener grenskurve op zijde BC kan wel tusschen F en C, maar niet tusschen F en B liggen. Een dergelijk eindpunt is nl. een maximum- of een minimumdrukpunt van de door dit punt gaande verzadigingskurve. In dit punt is dus langs deze verzadigingskurve $dP = 0$; uit (16) volgt dat dan voldaan moet zijn aan:

$$S = x_1 \quad \text{of} \quad \beta x + (y-\beta)\, x_1 = 0 \, . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Hierin zijn x en x_1 oneindig klein; hun limietverhouding is door (5) bepaald. Daar x en x_1 beide positief zijn, zoo volgt uit (18): $y < \beta$. Het eindpunt eener grenskurve moet dus tusschen F en C liggen (fig. 6) en kan niet liggen tusschen F en B. In overeenstemming hiermede vonden wij boven dat een der uiteinden der grenskurve in fig. 6 (XI) tusschen n en F ligt.

Wij moeten thans nog het sub 4 (XIV) genoemde geval beschouwen nl. dat de vaste stof een der componenten is. Een dergelijk geval treedt b.v. op in de stelsels: $Z +$ water $+$ alkohol, waarin Z een niet vluchtig anhydrisch enkelvoudig zout voorstelt.

Om de gedachten te bepalen nemen wij aan dat B de niet-vluchtige component is (fig. 1), zoodat A en C de vluchtige componenten voorstellen.

Wij denken ons thans in fig. 1 kurve pq weg, zoodat alleen de kurven ed en rs overblijven; ed is de vloeistofkurve van het veld $L-G$, rs is de verzadigingscurve onder constanten druk van de stof B.

Wij kunnen, om de verschillende diagrammen te krijgen, op dezelfde wijze handelen als vroeger in het algemeene geval of als in mededeeling XIII. Wij beschouwen daartoe de beweging der curven ed en rs ten opzichte van elkaar bij drukverlaging.

Daar wij aannemen dat B niet vluchtig is, gelden deze beschouwingen dus niet voor punten in de nabijheid van B gelegen. Evenwichten in de onmiddellijke nabijheid van B gelegen hebben nl. ook steeds in hun damp de stof B, zoodat hiervoor de beschouwingen van mededeeling XIII gelden.

Verlaagt men den druk dan schuift de vloeistofkurve ed (fig. 1) verder den driehoek binnen naar het punt B, zoodat bij een bepaalden druk de kurven ed en rs elkaar ontmoeten. Wij onderscheiden nu drie gevallen.

1°. Wij nemen aan dat de kurven ed en rs elkaar het eerst ontmoeten in een punt op een der zijden van den driehoek; gebeurt dit op zijde BC, dan vallen in fig. 1 dus de punten e en r samen, terwijl beide kurven verder nog geen punt gemeen hebben. Bij verdere P-verlaging schuift dit snijpunt binnen den driehoek en verdwijnt ten slotte op de zijde AB, als de punten s en d in fig. 1 samenvallen. Kurve ed ligt dan binnen den sector Brs en kurve rs binnen het veld $CedA$.

Hieruit volgt dat de verzadigingscurve onder eigen dampdruk van B voorgesteld kan worden door kurve $h\,a\,b\,n$ in fig. 4, waarin de pijlen de richting aangeven, waarin de dampdruk toeneemt. De bijbehoorende dampkurve is de zijde CA; de vloeistof h is nl. in evenwicht met den damp C, vloeistof n met den damp A en met iedere vloeistof (a en b) van hn is een bepaalde damp (a_1 en b_1) van CA in evenwicht. Uit de afleiding volgt dat de driephasendriehoeken (Baa_1, Bbb_1) hunne zijde vast—gas naar het punt h en hunne zijde vast—vloeistof naar het punt n keeren.

Deze fig. 4 is een bizonder geval van fig. 2 (XIII); veronderstelt

men nl. dat de stof B niet in den damp optreedt, dan moet kurve $h_1 a_1 b_1 n_1$ van fig. 2 (XIII) met de zijde CA van den driehoek samenvallen en ontstaat fig. 4.

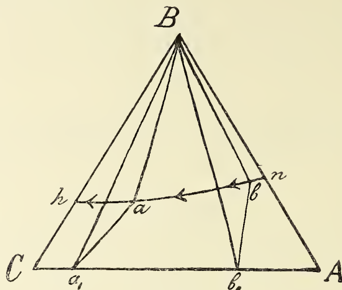


Fig. 4.

2°. Wij nemen nu weer aan dat de kurven *ed* en *rs* (fig. 1) elkaar het eerst ontmoeten in een punt op zijde BC; dit snijpunt schuift dan bij verdere P-verlaging den driehoek binnen. Bij een bepaalden druk laten wij echter thans door het samenvallen van d en s (fig. 1) zich een tweede snijpunt vormen. De beide snijpunten

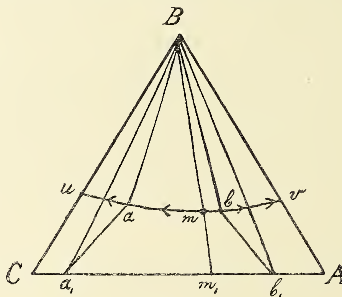


Fig. 5.

naderen elkaar nu bij verdere drukverlaging om ten slotte in een punt m samen te vallen. Het is duidelijk dat m een minimumdrukpunt der verzadigingskurve onder eigen dampdruk is; zij is in fig. 5 door kurve *uambv* voorgesteld, de bijbehoorende dampkurve is de zijde CA. Het is duidelijk dat de damp m_1, die met de vloeistof m in evenwicht kan zijn, op de lijn Bm ligt.

3°. Wij kunnen ook aannemen dat de kurven ed en rs (fig. 1) elkaar bij drukverlaging het eerst ontmoeten in een punt M, dat binnen den driehoek ligt. Bij verdere P-verlaging ontstaan dan twee snijpunten; het eene verdwijnt op BC door het samenvallen van e en r, het andere op BA door het samenvallen van d en s (fig. 1). Het is duidelijk dat M dan het maximumdrukpunt van de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van B is; het bijbehoorende damppunt M_1 ligt natuurlijk op de lijn BM.

Men kan zich het optredende diagram voorstellen met behulp van fig. 5; men geve hierin de pijlen eene tegenovergestelde richting en vervange de minimumdrukpunten m en m_1 door de maximumdrukpunten M en M_1; verder teekene men de driehoeken Baa_1 en Bbb_1 zoo, dat zij hunne zijden vast—gas naar de lijn BMM_1 keeren.

Wij zullen enkele punten thans anders beschouwen. Om de evenwichtsvoorwaarden voor het evenwicht $B + L + G$ te vinden, als de damp alleen uit A en C bestaat, stellen wij in de betrekkingen (1)—(8) $\beta = 1$; in de algemeene waarden van A en C (II) stellen wij $\alpha = 0$, $\beta = 1$ en $y_1 = 0$. De voorwaarde voor het optreden van een maximum- of minimumdrukpunt ($dP = 0$) wordt dan:

$$x = (1 - y)\, x_1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

Deze betrekking volgt ook uit (9) als men $\beta = 1$ stelt. Dit beteekent: het maximum- of minimumdrukpunt der verzadigingskurve onder eigen dampdruk van B en het bijbehoorende damppunt liggen met punt B op eene rechte lijn. (fig. 5).

Om de drukverandering langs eene verzadigingskurve onder eigen dampdruk in hare uiteinden op de zijden BC en BA (fig. 4 en 5) te bepalen, stellen wij in (16) $\beta = 1$. Men vindt dan:

$$\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=0} = \frac{x_1}{x}\left(1 - \frac{S}{x_1}\right)\frac{RT}{\Delta V_1} \quad \ldots\ldots \quad (20)$$

Hierin zijn S en ΔV_1 door (13) en (15) bepaald, als men hierin $\beta = 1$ stelt. S is dus steeds positief. Past men (20) op de figuren (4) en (5) toe, dan ziet men dat de drukverandering met de ligging der zijden vast—gas en vast—vloeistof der driephasendriehoeken in overeenstemming is.

Wij hebben thans het geval behandeld dat òf de binaire verbinding F (fig. 2 en 3) òf de component B (fig. 4 en 5) als vaste phase optreedt. Treden F en B beide als vaste phasen op, dan kunnen de beide verzadigingskurven onder eigen dampdruk elkaar al of niet snijden. Wij beschouwen alleen het in fig. 6 geteekende geval, dat

beide kurven elkaar in een punt snijden; de met de vloeistof s in evenwicht zijnde damp is door s_1 (s_2 of s_3) voorgesteld.

Een dergelijk geval kan b.v. in het stelsel: Na_2SO_4 + water + alkohol optreden; kurve cs is dan de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van het $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ (F), sa die van het anhydrische Na_2SO_4 (B). Er bestaat dan eene reeks van oplossingen, onder eigen dampdruk verzadigd met $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ (kurve cs) en eene reeks verzadigd met Na_2SO_4 (kurve sa); het evenwicht $Na_2SO_4 . 10 H_2O + Na_2SO_4 + L_s + G_s$ treedt slechts bij een bepaalden druk P_s op. De oplossing L_s heeft dan eene bepaalde samenstelling s en de damp, die alleen uit water en alkohol bestaat, eene bepaalde samenstelling s_1.

In het binaire stelsel Na_2SO_4 + water bestaat het evenwicht $Na_2SO_4 . 10 H_2O + Na_2SO_4$ + damp slechts bij één bepaalden druk; wij zullen dezen P_0 noemen. In het ternaire stelsel Na_2SO_4 + water + alkohol bestaat het evenwicht $Na_2SO_4 . .10 H_2O + Na_2SO_4 + L_s + G$ eveneens slechts bij een bepaalden dampdruk P_s. Deze druk P_s wordt

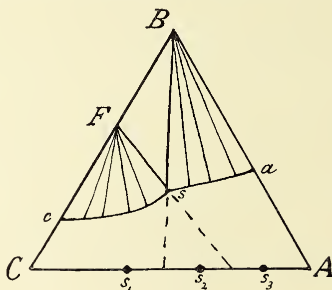


Fig. 6.

uitgeoefend door den waterdamp en den alkoholdamp samen; men kan nu aantoonen dat de partiaaldruk van den waterdamp hierin eveneens P_0 en die van den alkoholdamp dus $P_s - P_0$ is.

Om dit aan te toonen beschouwen wij het algemeene geval dat in het stelsel $A + B + C$ (fig. 1—6) de stoffen A en C vluchtig zijn en dat eene verbinding F van B en C optreedt.

Het binaire evenwicht $B + F + G_0$, waarin de damp alleen uit C bestaat, treedt slechts bij een enkelen druk P_0 op.

Het ternaire evenwicht $B + F + G$, waarin de damp dus uit A en C bestaat, kan bij eene heele reeks van dampdrukken optreden.

Stelt men de ζ van B en F door ζ en ζ_1 voor, dan geldt de evenwichtsvoorwaarde:

$$\zeta_1 - \beta\zeta = (1-\beta)\left(Z_1 - x_1 \frac{\partial Z_1}{\partial x_1}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Hieruit volgt:

$$\left[v_1 - \beta v - (1-\beta)\left(V_1 - x_1 \frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)\right] dP + (1-\beta) x_1 r_1 dx_1 = 0. \quad (22)$$

Neemt men aan dat voor den damp G de gaswetten gelden, dan is:

$$\frac{\partial V_1}{\partial x_1} = 0 \quad \text{en} \quad r_1 = \frac{RT}{x_1(1-x_1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Uit (22) volgt nu:

$$[(1-\beta)\, V_1 - v_1 + \beta v]\, dP = \frac{1-\beta}{1-x_1} RT \,.\, dx_1 \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

De coëfficient van dP stelt de volumeverandering voor als 1 Mol F zich splitst in β Mol $B + (1-\beta)$ hoeveelheden G; deze is bij groote benadering $(1-\beta)\, V_1$. Daar tevens $PV_1 = RT$ is, zoo kan men voor (24) schrijven:

$$(1 - x_1)\, dP = P dx_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Hieruit volgt:

$$P = \frac{P_0}{1-x_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Noemt men de partiaaldrukken van A en C in den damp P_A en P_C, dan is $P_A = x_1 P$ en $P_C = (1-x_1)\, P$; uit (26) volgt nu:

$$P_A = \frac{x_1}{1-x_1} P_0 \quad \text{en} \quad P_C = P_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Dit beteekent dat in het ternaire evenwicht $B + F + G$ de partieele dampdruk P_C van de stof C gelijk is aan den dampdruk van het binaire evenwicht $B + F + G_0$.

Bedenkt men nu dat in een stelsel de druk en de samenstelling van den damp niet veranderen, als men aan dat stelsel nog eene vloeistof toevoegt, die met alle phasen van dit stelsel in evenwicht is, dan volgt:

in de ternaire evenwichten $B + F + G$ en $B + F + L_s + G_s$ is de partiaaldruk van de stof C in den damp gelijk aan den dampdruk van het binaire evenwicht $B + F + G_o$.

Het eerste evenwicht (n.l. $B + F + G$) bestaat bij eene heele reeks van drukken; de beide andere treden slechts bij een bepaalden druk op.

Het binaire evenwicht $Na_2SO \,.\, 10\, H_2O + Na_2SO_4 +$ waterdamp heeft bij 25° een dampdruk van 18.1 m.m.; voegt men alkohol toe, dan zal, als in den damp de gaswetten doorgaan, in het evenwicht

$Na_2SO_4 . 10H_2O + Na_2SO_4 + G$ en $Na_2SO_4 . 10H_2O + Na_2SO_4 + L + G$ de partieele druk van den waterdamp eveneens 18,1 m.m. bedragen.

Wij zullen ons thans de vraag stellen of wij ook iets over de drukverandering van s uit langs de kurven sa en sc (fig. 6) kunnen afleiden. In mededeeling V hebben wij den volgenden regel afgeleid. Als het evenwicht vast $+ L$ zich onder volumetoename in vast $+ L' + G'$ (waarin L' uiterst weinig van L verschilt) kan omzetten, dan draait van een driephasendriehoek vast—vloeistof—gas bij drukverhooging de zijde vast—vloeistof naar het damppunt toe en bij drukverlaging van het damppunt weg.

Neemt men nu aan dat s (fig. 6) niet in de nabijheid van B of F ligt, (het evenwicht $B + L$ en $F + L$ zet zich dan onder volumetoename in $B + L' + G'$ en $F + L' + G'$ om) dan kunnen wij bovenstaanden regel toepassen. Wij onderscheiden nu naargelang de damp door s_1, s_2 of s_3 voorgesteld wordt, drie gevallen.

1°. De damp wordt voorgesteld door s_1.

Wij beschouwen eerst den driephasendriehoek Fss_1. Draait de zijde Fs naar c, dan draait ze dus naar haar damppunt s_1 toe; de dampdruk neemt dus van s uit langs sc naar c toe.

Beschouwen wij thans den driephasendriehoek Bss_1. Draait de zijde Bs naar a, dan draait ze dus van haar damppunt s_1 weg; de dampdruk neemt dus van s uit langs sa naar a toe.

Wij vinden dus dat de dampdruk van s uit langs sc toe en langs sa afneemt. Het is wel duidelijk dat dit alleen geldt voor punten in de nabijheid van s; er is nl. niet uitgesloten dat op grooteren afstand van s op sc een maximum- en op sa een minimumdrukpunt optreedt.

2°. De damp wordt voorgesteld door s_2.

Uit eene beschouwing der driephasendriehoeken Fss_2 en Bss_2 volgt dat de dampdruk van s uit zoowel langs sc als langs sa toeneemt.

3°. De damp wordt voorgesteld door s_3.

Uit eene beschouwing der driephasendriehoeken Fss_3 en Bss_3 volgt dat de dampdruk van s uit langs sc af en langs sa toeneemt.

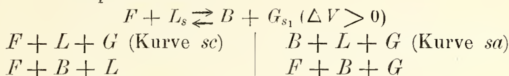
Wij kunnen de vorige uitkomsten ook op de volgende wijze verkrijgen. Tusschen de vier phasen van het evenwicht $B + F + L_s +$ damp (s_1, s_2 of s_3) treedt bij volumeverandering eene phasenreactie op. Wij kiezen deze reactie in die richting dat er damp gevormd wordt en noemen de volumeverandering ΔV.

Het punt s (fig. 6) is een punt der quadrupelkurve $B + F + L + G$; voor elk punt dezer kurve is ΔV positief. Treedt op deze kurve echter een maximum-temperatuurpunt H op, dan is ΔV

negatief tusschen dit punt H en het eindpunt der kurve op zijde BC. Uit de ligging der kurven sc en sa (fig. 6) blijkt dat punt s genomen is op dat deel der quadrupelkurve, waar ΔV positief is. Wij onderscheiden nu weer dezelfde drie gevallen als boven.

1°. De damp wordt voorgesteld door s_1.

Uit de ligging der punten F, B, s en s_1 ten opzichte van elkaar blijkt dat de vierphasenreactie:



$$F + L_s \rightleftarrows B + G_{s_1} \; (\Delta V > 0)$$

$F + L + G$ (Kurve sc)	$B + L + G$ (Kurve sa)
$F + B + L$	$F + B + G$

plaats vindt; zij verloopt van links naar rechts onder volumetoename. Hieruit volgt dat de rechts van de verticale lijn staande evenwichten bij lagere en de links staande bij hoogere drukken optreden. In overeenstemming met boven vinden wij dus dat van s (fig. 6) uit de druk langs sc (evenwicht $F + L + G$) toe- en langs sa (evenwicht $B + L + G$) afneemt.

2° en 3°. Ook in deze gevallen vindt men overeenstemming met de voorafgaande beschouwingen.

Komt op de quadrupelkurve $B + F + L + G$ een maximumtemperatuurpunt H voor, dan treden er bij temperaturen even beneden T_H twee snijpunten s op. Beschouwt men nu een snijpunt s tusschen H en het eindpunt der quadrupelkurve op zijde BC, dan is ΔV negatief. Dit heeft tengevolge dat hierboven in 1°—3° P-verhooging door P-verlaging en omgekeerd vervangen wordt. Hetzelfde vindt men ook als men de driephasendriehoeken vast—vloeistof—damp beschouwt. (*Wordt vervolgd*).

Physiologie. — De Heer HAMBURGER biedt eene mededeeling aan van Prof. A. A. HIJMANS VAN DEN BERGH en J. J. DE LA FONTAINE SCHLUITER, over: „*Het aantoonen van sporen galkleurstof in eiwit-houdende vloeistoffen.*"

(Mede aangeboden door den Heer ZWAARDEMAKER).

Verschillende onderzoekers hebben getracht kleine hoeveelheden galkleurstof in eiwit-rijke vloeistoffen, met name ook in normaal menschelijk bloedserum, aan te toonen. De meesten deden dit door verschillende oxydeerende middelen, hetzij direkt aan het serum, hetzij aan een alcoholisch extract daarvan toe te voegen. Aangezien de eerste oxydatietrappen van het bilirubine groen of blauw gekleurd zijn, besloot men tot de aanwezigheid van bilirubine, indien na toevoeging der bedoelde oxydeerende middelen een groene of

blauwe kleur ontstond. (OBERMAIJER u. POPPER, STEIGER, GILBERT[1]), e.a.). AUCHÉ[2]) gebruikte een veel betrouwbaarder methode, daarop berustende, dat bilirubine in alkalische oplossing en in tegenwoordigheid van zinkoxyd, bij voorzichtige oxydatie door jodium, in een stof verandert, welke een karakteristiek spectrum bezit. Deze reactie was reeds door STOKVIS beschreven, maar AUCHÉ, door wien STOKVIS' werk wordt vermeld, komt de verdienste toe de voorwaarden van het constant totstandkomen der reactie nauwkeurig te hebben aangegeven, zóó dat zij tot het aantoonen van bilirubine dienst kan doen.

De reactie van STOKVIS-AUCHÉ is ongetwijfeld zeer bruikbaar. Het is echter een bezwaar, dat de spectrum-streep bij de kleine hoeveelheden galkleurstof, die wij in dit opstel op het oog hebben, zeer zwak is; om met deze methode in normaal menschelijk serum nog bilirubine aan te toonen, moet de voor spectroscopisch onderzoek te gebruiken vloeistoflaag een dikte hebben van 10 c.M. En ook dan is het resultaat nog niet eens altijd positief. Voor quantitatieve bepalingen is deze methode niet geschikt.

BIFFI trok het serum direkt uit met chloroform en reageerde daarmede[3]).

Wij zelf hebben in de reactie van EHRLICH een uitnemend middel gevonden om bilirubine in bloedserum en andere eiwitrijke vloeistoffen aan te toonen en quantitatief te bepalen[4]). Het karakteristieke verschil in kleur in alkalische en zure middenstof verhoogt hare betrouwbaarheid, terwijl de gevoeligheid der reactie buitengewoon groot is. Men moet intusschen erkennen, dat ook deze evenals elke andere kleurreactie, de aanwezigheid van het bilirubine niet met volmaakte zekerheid kan aantoonen. De mogelijkheid, dat andere, in het serum bevatte stoffen, in staat zijn met het diazo-lichaam een zelfde reactie te geven, kan voor minder waarschijnlijk worden gehouden, met beslistheid te ontkennen is zij niet.

Tot dusver is men er, zoover wij weten, niet in geslaagd, uit normaal menschenserum bilirubine af te scheiden en daardoor zijn aanwezigheid op onwederlegbare wijze aan te toonen. HAMMARSTEN heeft het beproefd[5]). Maar terwijl hij uit het serum van paarden, in de groote meerderheid der gevallen, fraaie bilirubine-kristallen

1) OBERMAIJER u. POPPER. Wiener Klin. Wochenschr. 1908.

STEIGER. Dissert. Zürich 1911.

GILBERT. Zie voor diens werken bibliographische opgave in: Clinique médicale 1910/1911.

2) AUCHÉ. Compt. rend. Acad. d. Sciences 1908.

3) BIFFI. Folia Haematolog. 1906 III. 189.

4) HIJMANS VAN DEN BERGH u. SNAPPER. Deutsch. Arch. f. klin. Med. 1913.

5) HAMMARSTEN. Maly's Jahresber. 1878 II. 119.

. A. HIJMANS VAN DEN BERGH en J. J. DE LA FONTAINE SCHLUITER, „Het aantoonen van sporen galkleurstof in eiwithoudende vloeistoffen".



Bilirubine uit menschenserum (Chloroform-methode).



Bilirubine uit menschelijke ascites vloeistof (Aether-methode).



Bilirubine uit menschelijke ascites vloeistof Chloroform-methode).

verkreeg, gelukte hem dit in normaal menschenserum nimmer. Uit de door hem in de nieuwste uitgave van zijn Leerboek der physiolog. Chemie gebruikte bewoordingen, krijgen wij den indruk, dat deze onderzoeker van de aanwezigheid van bilirubine in normaal menschelijk serum nog niet geheel overtuigd is.

Met het oog op onderzoekingen over anhepatische galkleurstofvorming, kwam het er ons op aan een methode te bezitten, in staat om ook zeer kleine hoeveelheden bilirubine in bloedserum, exsudaten en transsudaten met volkomen zekerheid aan te toonen, liefst door het pigment in kristallijnen vorm af te scheiden. Na eenig zoeken zijn wij daarin geslaagd, uitgaande van de eigenschap van het bilirubine — welke wij niet vermeld vonden — goed oplosbaar te zijn in aceton.

Aan 10 c.M^3. bloedserum worden 20 c.M^3. zuiver, kleurloos aceton toegevoegd. Er vormt zich een neerslag van eiwit, dat af wordt gecentrifugeerd. De bovenstaande, meer of minder intenstief geelgekleurde vloeistof bevat al het bilirubine en zoo goed als geen eiwit. Deze vloeistof wordt bij de gewone laboratoriumtemperatuur in vacuo ingedampt. Beschikt men over een goede waterstraalluchtpomp, dan begint zij weldra te koken; na enkele minuten is het aceton verdampt. Er blijft een waterige vloeistof over, waarin naast andere serumbestanddeelen, al het bilirubine is opgelost. Vervolgens schudt men twee, of meerdere malen met aether uit, om zooveel mogelijk de vetachtige lichamen te verwijderen.

Deze gaan in den aether over, welke wordt afgepipetteerd. De laatste sporen aether worden in vacuo verwijderd. Men kan natuurlijk den aether ook, in plaats van door afpipetteeren, door middel van een scheitrechter verwijderen. Daarna voegt men een bepaalde hoeveelheid, bv. 2 cM^3., chloroform toe, maakt met een kleine hoeveelheid zoutzuur zwak zuur, en schudt uit. Het bilirubine gaat daarbij in de chloroform over. Door centrifugeeren is de waterige vloeistof gemakkelijk van de chloroform te scheiden. Men wascht de chloroform goed met water uit, om al het zoutzuur kwijt te raken, centrifugeert nog eens weer, en verwijdert het water door scheitrechter of door afpipetteeren. Er blijft daarbij altijd nog een geringe hoeveelheid water in de chloroform gemengd over, waardoor de vloeistof somtijds licht troebel is. Deze sporen water worden verwijderd door te schudden met uitgegloeid natriumsulfaat. Dit laatste wordt afgefiltreerd. Men houdt dan een zeer zuivere oplossing van de gele kleurstof in chloroform over (oplossing A). Dat het gele pigment inderdaad bilirubine is, kan men gemakkelijk bewijzen.

1°. Schudt men de chloroform-oplossing met een weinig verdunde kali- of natronloog, dan gaat de kleurstof daarin over, terwijl de chloroform zich ontkleurt (oplossing B).

2°. Voegt men thans een weinig zuur toe tot duidelijk zure reactie, dan ontkleurt zich de bovenstaande vloeistof weder, terwijl het pigment in de onderstaande chloroform overgaat.

3°. Voegt men aan de alkalische oplossing (zie sub 1°.) een weinig salpeterigzuur houdend salpeterzuur toe, dan ontstaat het bekende kleurenspel der reactie van Gmelin.

4°. Giet men op de alkalische oplossing voorzichtig een kleine hoeveelheid eener verdunde Jodiumoplossing in alcohol (1 : 100), dan ontstaat een blauwe ring.

5°. Voegt men bij de alkalische oplossing, eerst een gelijke hoeveelheid alcohol, daarna $^1/_4$ deel der oorspronkelijke hoeveelheid van het diazo-mengsel van Ehrlich, dan ontstaat een roode kleur. Voegt men nu eenige druppels sterk zoutzuur toe, dan slaat de kleur naar blauw om.

Al deze reacties bewijzen met elkander afdoende, dat het op de boven beschreven wijze afgescheiden pigment inderdaad bilirubine is.

Men kan uit de zuivere chloroformoplossing (oplossing A) gemakkelijk de kristallen van het bilirubine verkrijgen. Daartoe brengt men haar in een horlogeglas en plaatst dit, met een tweede horlogeglas bedekt, in de ijskast. De chloroform verdampt langzaam en op het horlogeglas blijven microscopisch zichtbare, fraaie, geel gekleurde bilirubine-kristallen over. Deze geven onder het microscoop bij toevoeging van salpeterigzuur houdend salpeterzuur de reactie van Gmelin te zien.

Ook kan men de gele kristallen opnieuw in een of ander oplosmiddel (chloroform, verdunde natronloog enz.) oplossen, en er de bovengenoemde reacties mede verrichten.

Heeft men geen goede waterstraal-luchtpomp tot zijn beschikking, dan kan men de methode ook met de volgende (door Dr. Snapper aangegeven) wijziging uitvoeren:

Men slaat 10 c.M.^{3} bloedserum neer met 20 c.M.^{3} aceton. Het eiwitneerslag wordt afgecentrifugeerd. Bij de afgepipetteerde bovenstaande vloeistof voegt men eenige druppels water; daarna wascht men deze vloeistof met aether eenige malen goed uit, om de vetachtige stoffen zooveel mogelijk te verwijderen. Deze hoeveelheden aether worden telkens door afpipetteeren verwijderd. Vervolgens voegt men eenige druppels ijsazijn en 1 c.M^3. aether aan de vloeistof toe. Alle bilirubine gaat in het mengsel van ijsazijn en aether over, dat zich volledig van de daaronderstaande vloeistof afscheidt. Wanneer

men dezen geel gekleurden aether thans afpipetteert en in een los toegedekt horlogeglas in de ijskast plaatst, ziet men eveneens kristallen ontstaan.

Nevensstaande afbeelding is een micro-photographie van bilirubine-kristallen door ons vervaardigd uit ascites vloeistof van een hartlijder en uit normaal menschelijk serum.

Bij pogingen uit sterk geel gekleurd serum van twee icterus-lijders volgens de hier aangegevene methode bilirubine-kristallen te bereiden, deden wij een merkwaardige ondervinding op. Indien wij namelijk de chloroformoplossing, waarin zich blijkens verschillende reacties, veel bilirubine bevond, ter langzame indamping in de ijskast plaatsten, sloeg op zeker oogenblik, wanneer de concentratie door verdamping van het oplosmiddel een bepaalde waarde bereikte, de gele kleur plotseling in groen om, blijkbaar door verandering van het bilirubine in biliverdine. Hetzelfde vond plaats, wanneer wij de chloroformoplossing in vacuo indampten. Wel te verstaan, gebeurde dit uitsluitend met de oplossingen uit het serum van lijders aan stuwingsicterus verkregen. Een verklaring van dit verschijnsel weten wij niet te geven. Het vermoeden ligt voor de hand, dat in het icterusserum stoffen bevat zijn, die de oxydatie van bilirubine tot biliverdine bevorderen.

Wiskunde. — De Heer Kluyver biedt eene mededeeling aan: „*Over eene integraalformule van* Stieltjes."

In de Versl. en Med., Afd. Natk., serie 3, 2, 1886, blz. 210 handelt Stieltjes over bepaalde integralen, die betrekking hebben op de functie

$$f(y) = \frac{\sum\limits_{h=1}^{h=a-1} \left(\frac{h}{a}\right) y^h}{1-y^a} = \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{n}{a}\right) y^n.$$

In het bovenstaande beteekent a een positief oneven getal zonder kwadratische factoren en $\left(\frac{h}{a}\right)$ stelt voor het teeken van Legendre met de uitbreiding, die Jacobi er aan heeft gegeven.

Als polen der functie $f(y)$ komen alleen in aanmerking de punten $y = e^{\frac{2\pi ik}{a}}$ en voor het residu, behoorende bij zulk een pool, vindt men

$$-\frac{1}{a} e^{\frac{2\pi ik}{a}} \sum_{h=1}^{h=a-1} \left(\frac{h}{a}\right) e^{\frac{2\pi ihk}{a}}.$$

Uit de bekende grondvergelijking

$$\sum_{h=1}^{h=a-1} \left(\frac{h}{a}\right) e^{\frac{2\pi i h k}{a}} = i^{\left(\frac{a-1}{2}\right)^2} \left(\frac{k}{a}\right) \sqrt{a}$$

volgt dus, dat een pool alleen te vinden is in die punten $y = e^{\frac{2\pi i k}{a}}$, waarbij k ondeelbaar is met a. Zoo is $y = 1$ geen pool der functie, en men heeft

$$f(1) = -\frac{1}{a} \sum_{h=1}^{h=a-1} \left(\frac{h}{a}\right) h,$$

waaruit volgt, dat $-af(1)$ gelijk is aan de som der getallen kleiner dan a, waarvoor $\left(\frac{h}{a}\right) = +1$ is (resten), verminderd met de som der getallen kleiner dan a, waarvoor $\left(\frac{h}{a}\right) = -1$ is (niet-resten).

In de aangehaalde verhandeling beschouwt Stieltjes de bepaalde integralen

$$\int_0^\infty f(e^{-x}) \sin \frac{atx}{2\pi} dx \qquad \text{en} \qquad \int_0^\infty f(e^{-x}) \cos \frac{atx}{2\pi} dx,$$

en hij berekent de waarde van de eerste integraal voor het geval $a = 4w + 1$, de waarde van de tweede integraal voor het geval $a = 4w - 1$.

In het volgende geef ik voor deze uitkomsten eene kortere afleiding.

Ik neem aan, dat de beide positieve, overigens willekeurige getallen β en γ tot produkt a hebben, dat t een positieve parameter is, en beschouw nu de integraal

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(e^{-\frac{2\pi x}{\beta}}\right) e^{2\pi i t x}\, dx .$$

Ter berekening van deze integraal is het niet noodig, om zooals Stieltjes doet, terug te gaan tot eene door Legendre en door Abel behandelde integraalformule. Men behoeft slechts op te merken, dat in de bovenhelft van het complexe x-vlak voor toenemende waarden van $|x|$ de modulus van den integrand genoegzaam sterk tot nul nadert, om de integraal I gelijk te kunnen stellen aan de som der residuën in dit bovenhalfvlak, vermenigvuldigd met $2\pi i$.

De polen van den integrand zijn de polen van $f\left(e^{-\frac{2\pi x}{\beta}}\right)$, dat wil zeggen de punten $x = \frac{ki}{\gamma}$ $(k = 0, 1, 2, \ldots)$, voor zoover k ondeelbaar

is met a. Het residu van zulk een pool is

$$\frac{1}{2\pi\gamma}e^{-\frac{2\pi kt}{\gamma}}\sum_{h=1}^{h=a-1}\left(\frac{h}{a}\right)e^{-\frac{2\pi ihk}{a}}=\frac{1}{2\pi\gamma}(-i)^{\left(\frac{a-1}{2}\right)^2}\sqrt{a}\left(\frac{k}{a}\right)e^{-\frac{2\pi kt}{\gamma}},$$

derhalve komt er

$$I=i\sqrt{\frac{\beta}{\gamma}}(-i)^{\left(\frac{a-1}{2}\right)^2}\sum_{k=1}^{k=\infty}\left(\frac{k}{a}\right)e^{-\frac{2\pi kt}{\gamma}}=i\sqrt{\frac{\beta}{\gamma}}(-i)^{\left(\frac{a-1}{2}\right)^2}f\left(e^{-\frac{2\pi t}{\gamma}}\right).$$

Onderscheid is nu te maken tusschen de beide gevallen $a=4w+1$ en $a=4w-1$.

Voor $a=4w+1$ heeft men

$$\left(\frac{h}{a}\right)=+\left(\frac{-h}{a}\right) \text{ en derhalve } f\left(e^{-\frac{2\pi x}{\beta}}\right)=-f\left(e^{+\frac{2\pi x}{\beta}}\right),$$

zoodat uit de voor I gevonden uitkomst volgt

$$\int_0^\infty f\left(e^{-\frac{2\pi x}{\beta}}\right)\sin 2\,\pi\,t\,x\,d\,x=\tfrac{1}{2}\sqrt{\frac{\beta}{\gamma}}f\left(e^{-\frac{2\pi t}{\gamma}}\right).\quad (a=4w+1)\quad .\ .\ (\mathrm{I})$$

Daarentegen is voor $a=4w-1$

$$\left(\frac{h}{a}\right)=-\left(\frac{-h}{a}\right) \text{ en derhalve } f\left(e^{-\frac{2\pi x}{\beta}}\right)=+f\left(e^{+\frac{2\pi x}{\beta}}\right),$$

zoodat in dit geval uit de integraalformule besloten wordt tot

$$\int_0^\infty f\left(e^{-\frac{2\pi x}{\beta}}\right)\cos 2\pi tx\,dx=\tfrac{1}{2}\sqrt{\frac{\beta}{\gamma}}f\left(e^{-\frac{2\pi t}{\gamma}}\right).\quad (a=4w-1)\quad .\ .\ (\mathrm{II})$$

Zooals men kan aantoonen, blijft de vergelijking (II) gelden, als men stelt $t=0$, en als men gebruik maakt van de reeksontwikkeling

$$f\left(e^{-\frac{2\pi x}{\beta}}\right)=\sum_{m=1}^{m=\infty}\left(\frac{m}{a}\right)e^{-\frac{2\pi mx}{\beta}},$$

verkrijgt men in dit uitzonderingsgeval

$$\sum_{m=1}^{m=\infty}\left(\frac{m}{a}\right)\frac{1}{m}=\frac{\pi}{\sqrt{a}}f(1)=-\frac{\pi}{a\sqrt{a}}\sum_{h=1}^{h=a-1}\left(\frac{h}{a}\right)h.\quad (a=4w-1)$$

De uitkomsten, die STIELTJES vond, zijn hiermede afgeleid, men kan nu echter de vergelijkingen (I) en (II) gebruiken om andere uitkomsten te vinden, die in de getallentheorie minder bekend zijn.

Voor bestaanbare α heeft de functie $f(e^{\alpha x})$ de eigenschap om voor positieve en negatieve waarden van x van toenemenden modulus sterk tot nul te naderen. Uit deze overweging besluit men, dat de algemeene sommatieformule van FOURIER

$$\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} F(\xi+n) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(y)\,dy + 2\sum_{n=\infty}^{n=\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(y) \cos 2\pi n (y-\xi)\,dy$$

toegepast zal kunnen worden, als men stelt

$$F(x) = f\left(e^{-\frac{2\pi x}{\beta}}\right),$$

en wanneer men aanneemt $0 \leq \xi < 1$.

Wederom de gevallen $a = 4w + 1$ en $a = 4w - 1$ onderscheidende, kan men de waarde der integralen in het rechterlid met behulp der vergelijkingen (I) en (II) bepalen. Bij de sommaties in het linker lid is er aan te denken, dat $f(e^{-\alpha x})$ al of niet met x van teeken wisselt, naar gelang $a = 4w + 1$, of wel $a = 4w - 1$ is.

Op deze wijze leidt men uit de sommatieformule de beide onderstaande algemeene vergelijkingen af

$$\left.\begin{aligned} & f\left(e^{-\frac{2\pi\xi}{\beta}}\right) + \sum_{n=1}^{n=\infty} \left\{ f\left(e^{-\frac{2\pi(n+\xi)}{\beta}}\right) - f\left(e^{-\frac{2\pi(n-\xi)}{\beta}}\right) \right\} = \\ & = 2\sqrt{\frac{\beta}{\gamma}} \sum_{n=1}^{n=\infty} \sin 2\pi n\xi\, f\left(e^{-\frac{2\pi n}{\gamma}}\right), \quad (a = 4w + 1) \end{aligned}\right\}, \quad \text{(III)}$$

$$\left.\begin{aligned} & f\left(e^{-\frac{2\pi\xi}{\beta}}\right) + \sum_{n=1}^{n=\infty} \left\{ f\left(e^{-\frac{2\pi(n+\xi)}{\beta}}\right) + f\left(e^{-\frac{2\pi(n-\xi)}{\beta}}\right) \right\} = \\ & = \sqrt{\frac{\beta}{\gamma}} \left\{ f(1) + 2\sum_{n=1}^{n=\infty} \cos 2\pi n\xi\, f\left(e^{-\frac{2\pi n}{\gamma}}\right) \right\}, (a = 4w - 1) \end{aligned}\right\} \quad \text{(IV)}$$

Wanneer men in beide leden dezer vergelijkingen de functies f in reeksen ontwikkelt, zijn de aangegeven sommaties nog verder uit te voeren. Ik zal echter die herleidingen alleen verrichten voor bijzondere waarden van den parameter ξ, waardoor de algemeene uitkomsten worden vereenvoudigd.

In de vergelijking (III) stel ik daartoe $\xi = \frac{1}{4}$, tegelijk vervang ik β door $\frac{\beta}{2}$ en dienovereenkomstig γ door 2γ. Verder stel ik

$$e^{-\frac{\pi}{\beta}} = q, \qquad e^{-\frac{\pi}{\gamma}} = q'.$$

De getallen q en q' zijn dan positief en kleiner dan 1; zij voldoen aan de betrekking

$$\log q \times \log q' = \frac{\pi^2}{a},$$

maar zijn overigens willekeurig.

Op deze wijze gaat de vergelijking (III) over in

$$\sum_{n=0}^{n=\infty}(-1)^n f(q^{2n+1}) = \sqrt{\frac{\beta}{\gamma}}\sum_{n=0}^{n=\infty}(-1)^n f(q'^{2n+1}),$$

en als men de functies f in reeksen ontwikkelt, zal men vinden

$$\sqrt{log\frac{1}{q}}\sum_{m=1}^{m=\infty}\left(\frac{m}{a}\right)\frac{q^m}{1+q^{2m}} = \sqrt{log\frac{1}{q'}}\sum_{m=1}^{m=\infty}\left(\frac{m}{a}\right)\frac{q'^m}{1+q'^{2m}}.\ (a=4w+1)\quad (V)$$

In de vergelijking (IV) stel ik $\xi = 0$. Er komt dan vooreerst

$$f(1) + 2\sum_{n=1}^{n=\infty} f(q^{2n}) = \sqrt{\frac{\beta}{\gamma}}\left\{f(1) + 2\sum_{n=1}^{n=\infty} f(q'^{2n})\right\},$$

en als men weder gebruik maakt van de reeksontwikkeling der functies $f(1)$ wordt er gevonden

$$\sqrt{log\frac{1}{q}}\left\{f(1)+2\sum_{m=1}^{m=\infty}\left(\frac{m}{a}\right)\frac{q^{2m}}{1-q^{2m}}\right\} =$$

$$= \sqrt{log\frac{1}{q'}}\left\{f(1) + 2\sum_{m=1}^{m=\infty}\left(\frac{m}{a}\right)\frac{q'^{2m}}{1-q'^{2m}}\right\}.\quad (a = 4w - 1)\ .\quad (VI)$$

De vergelijkingen (V) en (VI), volkomen symmetrisch in q en q', doen opnieuw uitkomen de merkwaardige eigenschappen van het rekenkundig symbool $\left(\frac{m}{a}\right)$. Overigens vertoonen zij eenige gelijkenis met formules uit de theorie der ϑ-functies en wijzen zij op een bepaald verband tusschen de functies $\vartheta\left(v, \frac{i}{\beta}\right)$ en $\vartheta\left(v, \frac{i}{\gamma}\right)$.

Zoo kan men opmerken, dat uit de vergelijking

$$\vartheta_3\left(0, \frac{i}{\beta}\right)\vartheta_4\left(0, \frac{i}{\beta}\right)\frac{\vartheta_3\left(v, \frac{i}{\beta}\right)}{\vartheta_4\left(v, \frac{i}{\beta}\right)} = 1 + 4\sum_{m=1}^{m=\infty}\frac{q^m}{1+q^{2m}}\cos 2\pi mv$$

in het geval $a = 4w + 1$ volgt

$$\vartheta_3\left(0, \frac{i}{\beta}\right)\vartheta_4\left(0, \frac{i}{\beta}\right)\sum_{h=1}^{h=a-1}\left(\frac{h}{a}\right)\frac{\vartheta_3\left(\frac{h}{a}, \frac{i}{\beta}\right)}{\vartheta_4\left(\frac{h}{a}, \frac{i}{\beta}\right)} = 4\sqrt{a}\sum_{m=1}^{m=\infty}\left(\frac{m}{a}\right)\frac{q^m}{1+q^{2m}},$$

en de vergelijking (V) toont dus aan, dat de uitdrukking

$$\frac{1}{\sqrt{\beta}}\vartheta_3\left(0, \frac{i}{\beta}\right)\vartheta_4\left(0, \frac{i}{\beta}\right)\sum_{h=1}^{h=a-1}\left(\frac{h}{a}\right)\frac{\vartheta_3\left(\frac{h}{a}, \frac{i}{\beta}\right)}{\vartheta_4\left(\frac{h}{a}, \frac{i}{\beta}\right)}\qquad (a = 4w + 1)$$

onveranderd blijft, als men door γ vervangt.

Op eene overeenkomstige wijze besluit men uit

$$\frac{\vartheta_1'\left(v, \frac{i}{\beta}\right)}{\vartheta_1\left(v, \frac{i}{\beta}\right)} = \pi \cot v\pi + 4\pi \sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{q^{2m}}{1-q^{2m}} \sin 2\pi mv$$

voor het geval $a = 4w - 1$ tot

$$\sum_{h=1}^{h=a-1} \left(\frac{h}{a}\right) \frac{\vartheta_1'\left(\frac{h}{a}, \frac{i}{\beta}\right)}{\vartheta_1\left(\frac{h}{a}, \frac{i}{\beta}\right)} = 2\pi\sqrt{a}\left\{\frac{1}{2\sqrt{a}} \sum_{h=1}^{h=a-1} \left(\frac{h}{a}\right) \cot \frac{\pi h}{a} + 2\sum_{m=1}^{m=\infty}\left(\frac{m}{a}\right)\frac{q^{2m}}{1-q^{2m}}\right\}.$$

Nu kan men aantoonen, dat

$$\sum_{h=1}^{h=v-1} \left(\frac{h}{a}\right) \cot \frac{\pi h}{a} = 2\sqrt{a}\, f(1)$$

is, derhalve blijkt uit vergelijking (VI), dat de uitdrukking

$$\frac{1}{\sqrt{\beta}} \sum_{h=1}^{h=a-1} \left(\frac{h}{a}\right) \frac{\vartheta_1'\left(\frac{h}{a}, \frac{i}{\beta}\right)}{\vartheta_1\left(\frac{h}{a}, \frac{i}{\beta}\right)} \qquad (a = 4w - 1)$$

hare waarde behoudt, als men β in γ verandert.

Natuurkunde. — De Heer HAGA biedt eene mededeeling aan van den Heer F. ZERNIKE: *„Een interpolatie-formule voor weerstandsthermometrie bij lage temperaturen".*

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

1. *Inleiding.* Wanneer men weerstandsthermometers gebruikt om lage temperaturen met eenige nauwkeurigheid te meten, stuit men spoedig op het bezwaar dat uit de gemeten weerstanden de temperatuur slechts moeilijk is af te leiden.

Deze moeilijkheid komt eensdeels voort uit een gebrek aan vaste punten, die de absolute temperatuurschaal met de verlangde nauwkeurigheid zouden kunnen aangeven [1]).

Niet minder vindt de genoemde moeilijkheid haar oorzaak in het gemis van een interpolatie-formule, die in staat stelt den bij enkele standaardtemperaturen geijkten weerstandsthermometer voor alle tusschenliggende temperaturen te gebruiken. Er zijn verschillende

[1]) Op de kwestie van het praktisch vastleggen van de thermodynamische schaal hoop ik, evenals op enkele andere punten der thermometrie, later terug te komen.

redenen waarom men, meer bepaaldelijk bij den gewoonlijk gebruikten platina-weerstand, een dergelijke formule meer noodig heeft dan dit bij metingen op ander gebied het geval is.

In de eerste plaats is de weerstand geen „eenvoudige" functie van de temperatuur, d. w. z. de hoogere afgeleiden van die functie zijn groot, zoodat men zelfs in kleine intervallen niet lineair, in iets grootere niet kwadratisch interpoleeren kan. Gewoonlijk zal men in zoo'n geval zich door grafische interpolatie helpen. Verlangt men echter een nauwkeurigheid van 0°.01 of 0°.02 — en dat wordt in 't volgende ondersteld — dan zijn er niet genoeg punten bekend om de kromme, die dan op groote schaal geteekend moet worden, ondubbelzinnig te bepalen.

Door soortgelijke overwegingen kwam ik er reeds eenige jaren geleden toe, allerlei verschillende formules op hun bruikbaarheid voor dit doel te onderzoeken. Ik gebruikte als experimenteele gegevens de opgaven van KAMERLINGH ONNES en CLAY [1]), in 't bijzonder die omtrent den platinadraad Pt_I en den zeer zuiveren gonddraad Au_{III}. Daarbij werden de temperaturen op de thermodynamische schaal gecorrigeerd en de weerstanden zoo goed mogelijk tot die van de zuivere metalen gebracht door overal met den, geëxtrapoleerden, weerstand bij het absolute nulpunt te verminderen. Daarbij werd dus gebruik gemaakt van de uitkomsten van de bekende proeven van KAMERLINGH ONNES bij helium-temperaturen, waardoor de vroeger gangbare meening weerlegd was, dat de weerstand bij het absolute nulpunt oneindig groot zou worden. Het werd door die proeven dan ook begrijpelijk, waarom men vóór dien tijd niet tot geschikte formules gekomen was [2]). Ook daarna echter kwam ik langen tijd niet tot een bruikbare formule, doordat ik van de schijnbaar voor de hand liggende meening uitging, dat het verdwijnen van den weerstand bij naderen tot het absolute nulpunt volgens een exponentieele wet moest plaats vinden [3]). De moeilijkheid lag daarbij vooral in het voorstellen door éénzelfde formule van de weerstanden bij de temperaturen van vloeibare waterstof en die bij hoogere temperatuur. Het leek mij echter gewenscht aan den eisch vast te houden dat dezelfde formule beide gebieden moest voorstellen, om daardoor in staat te

---

[1]) Mededeelingen van het Natuurkundig lab. te Leiden No. 95 en 99, deze *Verslagen* Juni 1906 en Juni 1907.

[2]) Men vergelijke bijv. de in verschillende *Meded.* en ook bij J. CLAY, Dissertatie Leiden 1908 te vinden formules met 5 en 6 constanten.

[3]) Dit is ook het geval bij de formules van KAMERLINGH ONNES, deze *Verslagen* 1911 (Med. 119) en van LINDEMANN, Sitzungsber. Berlin 1911, 316, die een veel kleinere nauwkeurigheid beoogen.

zijn het gebied te overbruggen tusschen het kookpunt van waterstof en het smeltpunt van zuurstof, waarin geen metingen met den gasthermometer geschied zijn.

2. *Afhankelijkheid voor kleine T.* Op de mogelijkheid van een andere aanname omtrent de wet die de afhankelijkheid bij de laagste temperaturen beheerscht, wees het eerst een artikel van Wien [1]) waarin uit bepaalde theoretische onderstellingen een afnemen evenredig met T^3 afgeleid wordt. Reeds dadelijk bleek mij, dat de waterstoftemperaturen met een dergelijke afhankelijkheid veel beter zouden zijn voor te stellen dan door exponentieele vormen.

Grüneisen [2]) heeft aangetoond dat er groote overeenkomst bestaat tusschen de verandering met de temperatuur van het product Tc_p en die van den galvanischen weerstand van hetzelfde metaal, een overeenstemming die vooral bij lage temperaturen uitstekend blijkt te zijn. Bovendien zouden beide grootheden voor alle metalen evenredig zijn met éénzelfde, universeele, functie van T/T_0, waarin T_0 een „karakteristieke temperatuur" voor het metaal is [3]). Evenwel zijn de beschikbare gegevens die beide regelmatigheden bewijzen moeten, veel minder nauwkeurig dan de weerstandsmetingen waarom het hier gaat. Men kan dus wel verwachten dat bijv. de soortelijke-warmte-formule van Debije [4]) ook den weerstand vrij goed zal voorstellen, mits men zich met een veel geringere nauwkeurigheid tevreden stelt dan voor ons doel vereischt wordt.

De door Grüneisen gevonden overeenstemming maakt echter den indruk een theoretischen grondslag te hebben. In dat geval is te verwachten dat zij des te nauwkeuriger zal gelden, naarmate de temperatuur lager is. Daarom acht ik het zeer waarschijnlijk dat bij zeer kleine T, — waarvoor volgens Debije c_v evenredig is met T^3 — de weerstand evenredig wordt met T^4. De hier volgende Tabel I doet zien dat de weerstand van goud [5]) daaraan reeds goed voldoet bij waterstoftemperaturen, indien men een additieven weerstand, veroorzaakt door sporen onzuiverheden, in rekening brengt.

---

1) Sitzungsberichte Berlin **1913**, 184

2) Verh. D. Phys. Ges. **15**, 186 (1913).

3) In dit verband zij gewezen op de merkwaardige uitkomst van Meissner, Verh. D. Phys. G **16**, 262 (1914). Voor de warmtegeleiding zou blijkens deze een geheel andere waarde van T_0 moeten gelden, ongeveer half zoo groot als voor de andere grootheden.

4) Ann. d Phys. (4) 39, 789 (1912).

5) Ontleend aan: Kamerlingh Onnes en Holst, deze *Verslagen* Juni 1914 pg. 511.

TABEL I.

T	Waargenomen weerstand Au	$0.2687 + 5.56 \cdot 10^{-7}\, T^4$	Waarneming — Berekening
14.18	0.2910	0.2913	—0.0003
15.83	0.3037	0.3037	0
17.30	0.3190	0.3185	+ 5
19.00	0.3412	0.3412	0
20.35	0.3621	0.3644	—0.0023

3. *De nieuwe formule.* Men kan gemakkelijk een algebraïschen vorm opstellen, die voor groote waarden van de veranderlijke T evenredig met T wordt, voor kleine waarden daarentegen evenredig met T^4. Een gebroken vorm zooals

$$W = \frac{T^4}{aT^3 + bT^2 + cT + d} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

voldoet hieraan. Voor groote T kan men naar afdalende machten ontwikkelen:

$$W = \frac{1}{a} T - \frac{b}{a^2} + \left(\frac{b^2}{a^3} - \frac{c}{a^2}\right) T^{-1} + \ldots \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

en voor T klein naar opklimmende machten van T:

$$W = \frac{1}{d} T^4 - \frac{c}{d^2} T^5 + \left(\frac{c^2}{d^3} - \frac{b}{d^2}\right) T^6 + \ldots \quad \ldots \quad (3)$$

Hieruit blijkt dat de coëfficient a de afhankelijkheid bij hooge temperatuur beheerscht, d die bij zeer lage, terwijl de coëfficienten b en c de wijze bepalen waarop bij tusschenliggende temperaturen de eene afhankelijkheid in de andere overgaat.

Voor het voorstellen van den platina-weerstand zou men bij hooge temperatuur rekening moeten houden met het bekende feit, dat daar de formule van Callendar geldt, hetgeen niet anders beteekent dan dat de weerstand daar door een kwadratischen vorm van T nauwkeurig kan worden voorgesteld. Daarom trachtte ik formule (1) voor hooge temperaturen geschikt te maken door aan den teller een term $-kT^5$ toe te voegen, en de waarde van k uit de constante van Callendar te bepalen.

Juist door dien term schijnt een nauwkeurige aansluiting bij lage temperaturen bemoeilijkt te worden. Sinds Henning[1]) gevonden heeft

[1]) Ann. d. Phys. (4) **40,** 635 (1913).

dat de aansluiting aan de formule van CALLENDAR niet geleidelijk ophoudt bij lager temperaturen, maar integendeel nog bij 230° abs. bestaat, om dan plotseling te verdwijnen, heb ik het voorstellen van de gebieden boven en beneden die temperatuur door één formule niet verder beproefd en de onveranderde formule (1) alleen beneden 230° aan de waarnemingen getoetst.

Eenige voorloopige berekeningen voor het reeds genoemde waarnemingsmateriaal van KAMERLINGH ONNES en CLAY, en van HENNING, bewezen reeds de bruikbaarheid van de formule. Met inachtneming van den „additieven" weerstand door onzuiverheden kan men haar in dezen vorm schrijven:

$$W = \frac{C\tau}{1+\alpha\tau^{-1}+\beta\tau^{-2}+\gamma\tau^{-3}} + w \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

waarin voor het gemak van de berekening $\tau = 0{,}01\ T$ ingevoerd is, De coëfficienten α, β, γ hangen hier niet meer af van de bijzondere waarde van den weerstand, maar uitsluitend van de eigenschappen van het onderzochte metaal. Aangezien verder de aanwezigheid van verontreinigingen slechts bij benadering een van de temperatuur onafhankelijke weerstandsvermeerdering geeft, zoo zullen de constanten α, β, γ nog wel, ofschoon in geringe mate, van de zuiverheid van het metaal afhangen.

Uit de berekeningen bleek dat de beste waarden voor de constanten voor Pt ongeveer waren:

	α	β	γ
	0.13	0.16	0.08
of	0.17	0.12	0.09

Een nauwkeuriger berekening met behulp van de voorhanden gegevens voerde ik niet uit, omdat de publicatie van een nieuwe, in 1913 verrichte, ijking van den Pt-thermometer door de Leidsche waarnemers aangekondigd was.

4. *Bepaling van de constanten.* In de onlangs verschenen Mededeeling N°. 141*a* [1]) geven KAMERLINGH ONNES en HOLST de resultaten van een zeer nauwkeurige vergelijking, bij een groot aantal temperaturen, van hun met Pt_I aangeduiden platina-thermometer met den H_2- en den He-thermometer, benevens de reductie van de temperaturen op de thermodynamische schaal. De eigenaardige wijze waarop de weerstand met de temperatuur verandert, blijkt nog eens duidelijk uit hun Fig. 1 (l.c. p 180) die nog alleen de punten boven 56° abs. voorstelt.

[1]) Deze Verslagen Mei 1914.

Als grondslag voor mijn berekening gebruikte ik de gecorrigeerde aanwijzingen van den H_2-thermometer, door de schrijvers met θ_{H_2} aangeduid, en de bijbehoorende weerstanden, beide aan hun Tabel I ontleend. Als absolute temperatuur van het vriespunt werd 273,09 aangenomen. De gebruikte waarden van T en W vindt men in Tabel II[1]).

Om nu de constanten te berekenen schrijve men de formule in dezen vorm:

$$\frac{T}{W-w} = a + b\tau^{-1} + c\tau^{-2} + d\tau^{-3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Neemt men daarin voor w een waarde aan, dan leveren 4 temperaturen 4 lineaire vergelijkingen voor a, b, c en d. Men kan met een grafisch gevonden waarde van w beginnen. Aangezien wijziging van w alleen de bekende termen van de vier vergelijkingen verandert, is de invloed daarvan op de waarden van de onbekenden gemakkelijk te overzien. w wordt nu zoo gekozen dat ook enkele andere temperaturen zoo goed mogelijk voorgesteld worden.

Het bleek niet aan te bevelen, meer dan één waterstof-temperatuur voor deze vergelijkingen te gebruiken. Evenmin kan men natuurlijk buiten één zoo'n lage temperatuur om c en d scherp te bepalen.

Uit de waarden bij $T = 170.39$, 90.27, 60.57 en 20.43 vond ik, na eerst $w = 1.26\ \Omega$ aangenomen te hebben, de in Tabel III als eerste benadering aangevoerde waarden. Daarmee werden de afwijkingen die bij de andere temperaturen nog overbleven, berekend. Door opzettelijk kleine afwijkingen bij de, door deze waarden natuurlijk nauwkeurig voorgestelde, temperaturen van 170, 90, 60 en 20 teweeg te brengen, gelukte het vervolgens vrij gemakkelijk de afwijkingen wat gelijkmatiger te verdeelen. Het resultaat daarvan is in Tabel III als tweede benadering aangeduid. De met deze constanten berekende weerstanden vindt men in Tab. II onder het hoofd W_2, en daarnaast de verschillen met de waarneming $W - W_2$.

5. *Berekening met kleinste kwadraten.* Voor een definitieve oplossing heb ik aan de gevonden waarden van w, a, b, c en d nog correcties aangebracht die met de methode der kleinste kwadraten bepaald zijn, ofschoon vooruit te zien was dat de aansluiting daardoor nauwelijks verbeterd zou kunnen worden. Het doel van de

[1]) De waarden voor de vier laatste temperaturen van Tabel II zijn bij de berekeningen niet gebruikt, die bij 77.91 werd uitgesloten omdat in de oorspronkelijke opgaaf blijkbaar een drukfout was. Deze is hier volgens de opgave van Prof. Kamerlingh Onnes verbeterd.

nogal omslachtige berekening was dan ook in hoofdzaak een ander, n.l. de gewichten der onbekenden te bepalen. Immers bij de vooraf-

TABEL II.

T	W waargenomen	W_2 berekend	$W-W_2$	W_d berekend	$W-W_d$	Overeenkomstige ΔT
	Ω	Ω	10^{-4} Ω	Ω	10^{-4} Ω	0°.001
14.70	1.453	1.45406	− 10.6	1.45385	− 8.5	+ 16
16.04	1.531	1.53201	− 10.1	1.53184	− 8.4	+ 13
17.01	1.601	1.59983	+ 11.7	1.59969	+ 13.1	− 17
18.04	1.685	1.68326	+ 17.4	1.68317	+ 18.3	− 21
19.45	1.819	1.81786	+ 11.4	1.81784	+ 11.6	− 11
20.43	1.924	1.92624	− 22.4	1.92626	− 22.6	+ 19
56.93	15.119	15.1255	− 65	15.1260	− 70	+ 13
60.57	17.097	17.1026	− 56	17.1027	− 57	+ 10
68.38	21.491	21.4859	+ 51	21.4847	+ 63	− 12
86.36	31.904	31.9010	+ 30	31.8966	+ 74	− 13
90.27	34.180	34.1808	− 8	34.1759	+ 41	− 7
142.66	64.189	64.2008	− 118	64.1969	− 79	+ 14
159.53	73.629	73.6366	− 76	73.6361	− 71	+ 13
170.39	79.674	79.6655	+ 85	79.6676	+ 64	− 12
193.52	92.422	92.4111	+ 109	92.4196	+ 24	− 4
211.59	102.280	102.2987	− 187	102.3115	− 315	+ 58
230.00	112.278	112.3206	− 426	112.3407	− 627	+ 115
273.09	135.450	135.6372	− 1872	135.6754	− 2254	+ 418
77.91	26.988	26.9797	+ 83	26.9771	+ 109	− 19

gegane berekeningen was duidelijk gebleken dat de constanten b en c niet zeer scherp uit de waarnemingen te vinden waren, daar een kleine verandering van de bekende termen der vergelijkingen een groote verandering van deze onbekenden meebracht.

Voor de kleinst-kwadratische berekening kan niet de vorm (5) gebruikt worden, daar het eerste lid daarvan voor de verschillende temperaturen met zeer uiteenloopende nauwkeurigheid bekend is, en bovendien ook voor w een correctie berekend moet worden.

Men is dus op een differentieele formule aangewezen, en dat brengt mee, dat van een reeds vrij nauwkeurig stel waarden voor de constanten moet worden uitgegaan. Daarom kon de tweede benadering niet gemist worden.

Nu kan men voor de berekening van weerstanden formule (5) het best in dezen vorm schrijven:

$$W = \frac{100}{a\tau^{-1} + b\tau^{-2} + c\tau^{-3} + d\tau^{-4}} + w \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Hieruit wordt voor den vorm van de conditie-vergelijkingen gevonden:

$$\Delta w + \Delta a\tau^{-1}\left(\frac{W-w}{100}\right)^2 + \Delta b\tau^{-2}\left(\frac{W-w}{100}\right)^2 + \\ + \Delta c\tau^{-3}\left(\frac{W-w}{100}\right)^2 + \Delta d\tau^{-4}\left(\frac{W-w}{100}\right)^2 = W - w_2$$

waarin Δa, Δb, Δc en Δd *negatieve* correcties zijn.

Eénzelfde weerstandsverandering komt bij de waterstoftemperaturen met een 5 tot 6 maal grootere temperatuursverandering overeen dan bij de andere temperaturen. Daarom werd aan de 6 overeenkomstige conditievergelijkingen een gewicht 30 toegekend tegenover 1 aan de overige 9.

De uit de normaalvergelijkingen gevonden correcties geven aan de constanten der tweede benadering aangebracht, de in Tabel III te vinden definitieve oplossing. Daaronder zijn de gevonden gewichten aangegeven. Uit deze blijkt onmiddellijk, dat b en c niet scherp te bepalen zijn. De beteekenis van de gewichten ziet men nog beter uit de daarmee gevonden middelbare fouten, voor de berekening waarvan de m. f. van één weerstand geheel willekeurig op $\pm$ 0,001 Ω aangenomen is. Vergelijkt men deze m. f., die in den 5^{den} regel van Tab. III staan, met de grootheden zelf, waarbij ze behooren, dan zou het kunnen schijnen alsof deze veel te nauwkeurig opgegeven waren. Inderdaad is dat het geval wanneer de gevonden constanten slechts moeten dienen om ze te vergelijken met overeenkomstige, uit andere waarnemingen gevonden getallen. Wil men de constanten echter in de interpolatieformule, dus voor den onderzochten thermometer zelf, gebruiken, dan mogen ze niet verder afgerond worden. Want dan gelden de m. f. van den ondersten regel van Tab. III, die de nauwkeurigheid van elke onbekende *afzonderlijk* aangeven d.w.z. *wanneer men voor de overige onbekenden een bepaalde waarde aanneemt.* De gewichten waaruit deze fouten zijn afgeleid, zijn niet anders dan de coëfficienten van elke onbekende in haar eigen normaalvergelijking.

6. *Resultaat.* Tabel II geeft tenslotte de vergelijking van de definitief berekende weerstanden W_d met de waarneming. Uit de kolom $W - W_d$ blijkt dat de aansluiting nog wel wat verbeterd is.

TABEL III.

	w	a	b	c	d
Eerste benadering	1.245	1.881	0.2946	0.2348	0.18046
Tweede benadering	1.249	1.8868	0.2852	0.2388	0.18046
Definit. oplossing	1.24874	1.884918	0.289523	0.236524	0.180648
Gewichten	32.7	33.5	4.94	7.53	55.6
Middelb. f.	±.00018	±.000173	±.000450	±.000364	±.000134
m. f. voor berek.	7	14	21	26	20

De som van de vierkanten van de afwijkingen is dan ook gedaald van 87 op 72. In de laatste kolom zijn de verschillen $W - W_d$ als temperatuurverschillen uitgedrukt. Neemt men in aanmerking dat voor de onzekerheid van een bepaling met den gasthermometer 0.°02 opgegeven wordt, dan volgt: *de formule stelt alle punten beneden 200° binnen de waarnemingsfouten voor.* [1])

TABEL IV.

T	W	ΔW	$\Delta^2 W$	T	W	ΔW	$\Delta^2 W$
10	1.2966			120	51.3535		—0.0439
		0.5806				5.6938	
20	1.8772		+1.2563	130	57.0473		411
		1.8369				5.6527	
30	3.7141		1.4868	140	62.7000		373
		3.3237				5.6154	
40	7.0378		1.1854	150	68.3154		329
		4.5091				5.5825	
50	11.5469		0.7336	160	73.8979		289
		5.2427				5.5536	
60	16.7896		3780	170	79.4515		254
		5.6207				5.5282	
70	22.4103		1608	180	84.9797		219
		5.7815				5.5063	
80	28.1918		+ 454	190	90.4860		193
		5.8269				5.4870	
90	34.0187		— 109	200	95.9730		168
		5.8160				5.4702	
100	39.8347		349	210	101.4432		150
		5.7811				5.4552	
110	45.6158		434	220	106.8984		– 0.0129
		5.7377				5.4423	
120	51.3535		—0.0439	230	112.3407		

[1]) Overigens blijkt, dat althans de afwijkingen bij de zuurstof-temperaturen niet toevallig zijn, maar een regelmatig verloop vertoonen. Daaruit trekt men de op zichzelf belangrijke conclusie, dat de onderlinge overeenstemming van die metingen veel beter is dan door de nauwkeurigheid van 0°.02 aangegeven wordt. Natuurlijk zegt dit alleen iets van de geheel toevallige fouten.

TABEL V.

T	W	T	W	T	W
1	1.24875	55	14.1022	73	24.1347
2	1.24883	56	14.6307	74	24.7118
3	1.24917	57	15.1637	75	25.2900
4	1.25008	58	15.7016	76	25.8691
5	1.25197	59	16.2436	77	26.4489
6	1.25534	60	16.7896	78	27.0294
7	1.26079	61	17.3392	79	27.6104
8	1.26898	62	17.8922	80	28.1918
9	1.28064	63	18.4484	81	28.7738
10	1.29657	64	19.0074	82	29.3561
11	1.31758	65	19.5691	83	29.9386
12	1.34454	66	20.1333	84	30.5213
13	1.37831	67	20.6997	85	31.1041
14	1.41978	68	21.2682	86	31.6871
15	1.46981	69	21.8385	87	32.2701
16	1.52926	70	22.4103	88	32.8531
17	1.59896	71	22.9838	89	33.4360
18	1.67968	72	23.5586	90	34.0187
19	1.77219				
20	1.87715				
21	1.99519				
22	2.12687				

Een enkele opmerking over de temperaturen boven 200°. Men ziet dat dáár de afwijkingen snel toenemen. Wanneer men, zooals vaak geschiedt, niet de weerstanden zelf, maar de verhoudingen $W : W_{273.09}$ gebruikt en er dan van uit gaat, dat de formule voor $T = 273.09$ de waarde 1 moet opleveren, dan zou in dit geval de aansluiting bij lagere temperaturen daardoor geheel bedorven worden.

Ter eventueele vergelijking met de constanten voor andere *Pt*-draden geef ik nog de constanten voor formule (4), die men blijkbaar kan vinden door b, c en d door a te deelen:

α	β	γ
0.1536	0.1255	0.0958

Een overzicht van het verloop van W, zooals het uit de formule volgt, geeft Tabel IV, waarin men W voor elke 10°, met eerste en tweede verschillen, vindt. Dezelfde getallen die voor deze berekening gediend hadden, gaven ook de waarden voor de tienmaal kleinere T's in Tabel V.

Uit de eerste getallen in die tabel blijkt, dat ook bij heliumtemperaturen de formule in zooverre met de waarneming overeenstemt, als deze een tot op 1% onveranderlijken weerstand opgeleverd heeft. Het is echter zeer wel denkbaar dat nauwkeuriger weerstandsmetingen bij die temperaturen vrij groote verschillen met de berekening zullen geven. Immers de formule berust op het, gedeeltelijk op theoretische gronden, als waarschijnlijk aangenomen gedrag van den weerstand van *zuivere* metalen bij het absolute nulpunt, dat men ook zóó kan uitdrukken: de weerstand en zijn drie eerste differentiaalquotienten naar T verdwijnen bij $T=0$. Van deze *vier* voorwaarden is voor de toepassing op een niet geheel zuiver metaal alleen de *eerste* veranderd, terwijl het, vooral in verband met de metingen voor constantaan en manganine, niet onmogelijk schijnt dat althans ook de tweede, $dW/dT=0$, bij aanwezigheid van verontreinigingen niet meer streng vervuld is. De juistheid van de vier onderstellingen zal dan ook experimenteel slechts getoetst kunnen worden door vergelijking van draden van verschillende zuiverheid.

Tabel V geeft verder een deel van een tabel voor elken graad, zooals men die voor het praktisch gebruik uit de formule zou berekenen. De gegeven getallen zijn door interpolatie *met derde verschillen* uit die van Tab. IV verkregen. Voor de vijf eerste temperaturen, 55° tot 60°, leverde *zelfs dit* niet de juiste waarde. Zij zijn daarom regelrecht uit de formule berekend. Bij temperaturen boven 90° wordt de interpolatie daarentegen veel eenvoudiger.

7. *Toepassing van de formule op andere metalen.*

In het vorige is de bruikbaarheid van de nieuwe formule op de proef gesteld voor het practisch meest belangrijke geval van den *Pt*-weerstand, waarvoor nauwkeuriger metingen in meer punten aanwezig zijn dan voor eenig ander metaal. Toch is het misschien van belang ook nog de resultaten te vermelden, die voor twee verschillende gouddraden en voor kwik met de formule verkregen worden. Tabel VI geeft de met de volgende constanten berekende waarden en hun verschil met de waarneming: [1])

[1]) *AuI* en *Hg* ontleend aan KAMERLINGH ONNES en HOLST, Meded. 142*a*, deze

	w	a	b	c	d
Au_I	0.265	0.2056	0.04218	0	0.01425
Au_{II}	0.5700	0.2646	— 0.040	0.0569	0.00186
Hg	0	9.360	0.437	0.0568	0.00146

TABEL VI.

T	Au_I berekend	Waarn. — Berek.	T	Au_{II} berekend	Waarn. — Berek.	T	Hg berekend	Waarn. — Berek.
		0.0001			0.0001			0.001
14.18	0.2908	+ 2	14.16	0.6108	+ 40	4.19	0.0581	— 2.1
15.83	0.3039	— 2	15.79	0.6272	+ 14	4.27	0.0614	— 1.4
17.30	0.3190	0	17.00	0.6416	+3	4.33	0.0639	— 0.3
19.00	0.3408	+ 4	17.96	0.6542	0	4.37	0.0656	0
20.35	0.3618	+ 3	19.35	0.6756	— 7	14.57	0.939	0
65.18	2.2906	— 5	20.31	0.6916	— 5	15.78	1.067	+ 2
72.58	2.6763	0	20.48	0.6946	0	17.89	1.294	+ 4
83.31	3.2309	+ 3	68.22	2.6093	0	20.39	1.563	0
87.99	3.4710	0	78.28	3.0917	0	80.92	8.100	—14
90.75	3.6117	— 7	90.27	3.6549	0	90.13	9.088	0
						116.52	11.914	+86

Boven 100° worden bij Hg de afwijkingen steeds grooter, evenals voor Pt boven 200°. Merkwaardig is echter de aansluiting in het gebied van vloeibare waterstof. De berekende kromme is gelegd door de twee uiterste temperaturen van dat gebied, door één veel lagere en één veel hoogere temperatuur, en verkrijgt daardoor vanzelf in het waterstofgebied de vereischte kromming. Dit is vooral opmerkelijk omdat die kromming practisch nul blijkt te zijn.

De grootere afwijkingen bij Au_{II} voor de laagste temperaturen schrijf ik aan den invloed der onzuiverheden toe. Ook blijkens de grootere waarde van w is Au_{II} belangrijk minder zuiver dan Au_I. Hier geldt verder hetgeen in § 6 over den weerstand van Pt bij heliumtemperaturen gezegd werd.

Groningen, October 1914.

Verslagen Juni 1914, Au_{II} volgens nog niet gepubliceerde metingen, mij welwillend door Prof. KAMERLINGH ONNES verstrekt.

Scheikunde. — De Heer ERNST COHEN doet, mede namens den Heer W. D. HELDERMAN een mededeeling over: „*De Allotropie van Lood I*".

1. Aanduidingen over het optreden van allotrope vormen bij het lood vindt men niet slechts in de oudere zuiver chemische literatuur. Reeds veertien jaren geleden is er door ERNST COHEN bij gelegenheid zijner studies over het tin [1]) op gewezen, dat men in de *Symposiaka* (VI, 8) van PLUTARCHUS (50—120 n. Chr.) eene passage aantreft [2]), die er op wijst, dat lood bij lage temperatuur spontaan kan uiteenvallen.

Die passage luidt: „Neen, niet behoefte aan voedsel is het, die door de koude wordt veroorzaakt, maar in het lichaam gebeurt iets dergelijks, als wel eens in strenge winters met metalen geschiedt. Men ziet daar, dat afkoeling niet alleen doet stollen, maar ook doet smelten, want in strenge winters smelten wel eens **ἀκόναι μολίβδου** (stukken lood) en dus moet men tot iets dergelijks besluiten bij het proces, dat in de ingewanden plaats heeft . . . ."

Maar ook THEOPHRASTUS (390—286 v. CHR.) vermeldt reeds zulke verschijnsels in zijn boek **περὶ πυρός** [3]), waar hij zegt: **„καττίτερον γάρ φασὶ καὶ μόλιβδον ἤδη τακῆναι ἐν τῷ Πόντῳ πάγου καὶ χειμῶνος ὄντος νεανικοῦ, χαλκὸν δὲ ῥαγῆναι"** (men vertelt, dat tin en lood soms in den Pontos smolten, wanneer het zeer koud was in een strengen winter en dat koper uiteenviel.)

2. SAINTE-CLAIRE DEVILLE [4]) heeft gevonden, dat de dichtheid van lood een funktie is van zijn thermische voorgeschiedenis. Hij geeft de volgende cijfers voor de dichtheid, betrokken op water van 4° (Temp. ?)

Na snelle afkoeling van gesmolten lood: 11.363.
„ langzame „ „ „ „ 11.254.

Bij een tweede proef:

Elektrolytisch lood 11.542.
Na smelting en snelle afkoeling 11.225.

Omtrent het cijfer 11.542 merkt hij op:

„Mais telle est la rapidité avec laquelle se carbonate à l'air ce plomb extrêmement divisé, qu'il a fallu le transformer en sulfate pour en déduire ensuite le poids de la matière employée. Cette complication introduit elle quelque incertitude sur le premier nombre, ou ne doit on pas plutôt l'admettre comme représentant la densité de ce plomb parfaitement cristallisé?"

3. Zonder twijfel moeten zoowel deze cijfers als de vele andere, die men in de oudere literatuur voor de dichtheid van het lood

---

1) Verslagen 29 Dec. 1900, pag. 435; Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 513 (1901).

2) PLUTARCHI Chaeronensis varia scripta quae moralia vulgo vocantur. Lipsiae, ex officina Car. Tauchnitii 1820. Tomus IV, 339.

3) Verg. Verslagen **22**, 627 (1914).

4) C. R. **40**, 769 (1855).

(Ware grootte).

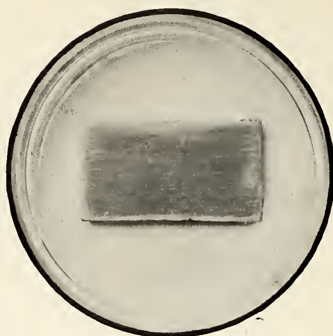


Fig. 1.

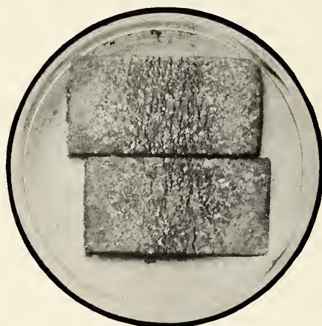


Fig. 2.



Fig. 3.

vindt opgegeven, onder voorbehoud worden aanvaard, daar veelal gegevens omtrent de zuiverheid van het gebruikte materiaal ontbreken, alsmede de noodige waarborgen, dat bij de bepalingen der dichtheid de vereischte voorzorgen zijn genomen.

4. Voor een zuiver preparaat, door distillatie verkregen, geven KAHLBAUM, ROTH en SIEDLER[1]) $d\,\frac{20^\circ}{4^\circ}$ 11.341.

5. Ook de waarden der specifieke warmte loopen zeer uiteen, gelijk een blik op de tabel, die in ABEGG's Handbuch der anorganischen Chemie[2]) is opgenomen, doet zien. Verder worde er aan herinnerd[3]), dat LE VERRIER heeft gevonden, dat de spec. warmte van lood een funktie is van zijn thermische voorgeschiedenis.

6. Het hier medegedeelde, benevens de waarnemingen van STOLBA,[4]) OTTO LEHMANN[5]) e. a. maakten een nader onderzoek zeer gewenscht.

7. Reeds een jaar geleden zijn wij daarmede begonnen; toen de resultaten negatief waren, hebben wij ons eerst tot het onderzoek van andere metalen gewend en wel met gunstigen uitslag. Nu een nieuw onderzoek van het lood, zooals hieronder zal blijken, positieve resultaten heeft geleverd, mogen hier ook in 't kort de vroegere negatieve uitkomsten worden beschreven, die thans, in verband met het nieuw uitgevoerde onderzoek, eene bevestiging vormen der resultaten, die wij bij andere metalen (bismuth, kadmium, koper, zink, antimonium) hebben verkregen.

8. Onze onderzoekingen zijn uitgevoerd met het zuiverste lood, dat men tot dusverre kan verkrijgen (Blei-KAHLBAUM-Berlin); het bevat 0.001 procent koper benevens 0.0006 procent ijzer.[6])

Lange draaisels, op de draaibank verkregen, werden geknipt, met verdund salpeterzuur, water, alkohol en aether gewasschen en in vakuo boven zwavelzuur gedroogd.

9. Een pyknometrisch onderzoek van dit materiaal leverde als resultaat voor

$$d\,\frac{25^\circ}{4^\circ}\quad a.\quad 11.328_6$$

$$b.\quad 11.330_2$$

1) Zeitschr. f anorg. Chemie **29**, 177 (1902).

2) Bd. **3**, 2te Abteilung, pag. 633 (Leipzig 1909).

3) Verg. ERNST COHEN, Verslagen **23**, 199 (1914).

4) Journ. f prakt. Chemie **94**, 113 (1865); **96**, 178 (1865).

5) Zeitschrift f. Kristallographie und Mineralogie **17**, 274 (1890).
ERNST COHEN en KATSUJI INOUYI, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 202 (1910).
Wij zullen later op deze mededeelingen terugkomen.

6) MYLIUS, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 407 (1912).

Daarna werd het metaal gedurende 2 × 24 uur in een waterige oplossing van $PbCl_2$ op 100° gehouden. Toen werd gevonden (na wassching en droging):

$$d\,\frac{25^\circ}{4^\circ}\quad c.\quad 11.329_2$$

$$d.\quad 11.328_2$$

Een ander deel van het oorspronkelijk materiaal van KAHLBAUM werd gesmolten en daarna in een mengsel van alkohol en vast kooldioxyde „abgeschreckt". De bepaling der dichtheid leverde toen (na wassching en droging) het volgend resultaat:

$$d\,\frac{25^\circ}{4^\circ}\quad e,\quad 11.330_2$$

$$f.\quad 11.333_2$$

10. Daar onze bepalingen met een nauwkeurigheid van 3 à 4 eenheden der derde decimaal werden uitgevoerd, blijkt uit de bovenstaande cijfers, dat omzettingen in het lood niet konden worden gekonstateerd.

11. Dat wij het lood thans opnieuw aan een onderzoek hebben onderworpen, vond zijne direkte aanleiding in een brief, dien wij eenige maanden geleden van den heer HANS HELLER, chem. cand. te Leipzig, mochten ontvangen en waarvoor wij hem ook op deze plaats onzen bijzonderen dank betuigen. Aanknoopende aan onze publikaties over de metastabiliteit der metalen schreef hij:

„Gelegentlich eines Vorlesungsversuches, der einen sogenannten „Bleibaum" zur Darstellung bringen sollte, bereitete ich eine Lösung von 400 gr. Bleiazetat in 1000 cc. Wasser unter Zusatz von 100 cc. Salpetersäure (spez. Gew. 1.16), die als Elektrolyt bei der Bleiabscheidung diente. Als Elektroden dienten bei dem Versuch Stücke aus reinem Blei. Diese Bleistücke blieben nach der Elektrolyse etwa 3 Wochen in der Lösung stehen. Als ich sie alsdann herausnehmen wollte, bemerkte ich, dass sie ihre weiche, dehnbare Beschaffenheit völlig verloren hatten und eine spröde, bröckelnde Masse geworden waren. Der Gedanke, es hier mit einer stabilen Modifikation zu tun zu haben, erschien mir um so wahrscheinlicher, als das spröde Blei ganz dem grauen Zinn gleicht, beide Metalle zu der gleichen Gruppe des periodischen Systems gehören und Metastabilität unserer Metalle nach Ihren Forschungen nichts Befremdliches mehr ist.

Kurze Zeit darauf brachte mir ein Kollege ein Bleikabel, das an verschiedenen Stellen eine weisse pulvrige Beschaffenheit zeigte von ganz ähnlicher Art, wie ich sie an den vorhergenannten Bleistücken beschrieb. Wir machten darauf den Versuch reine Bleistücke unter konzentrierte Salpetersäure zu bringen und sie mit ein wenig unseres spröden Bleies zu impfen. Der Erfolg blieb nicht aus: nach wenigen Tagen hatten sich beträchtliche Teile der Bleistücke zu der bröckligen Modifikation verwandelt."

De heer HELLER is zoo vriendelijk geweest ons uit te noodigen het onderzoek verder voort te zetten. Wij hebben zijne proeven met ons zuiver lood herhaald en kunnen zijne resultaten in *allen deele* bevestigen.

12. Het lood werd gesmolten, in water „abgeschreckt” en in kleine blokjes gesneden (3,5 × 2 × 0,5 cM.), die in vlakke glazen schaaltjes in de door HELLER genoemde loodacetaatoplossing werden gelegd. De schaaltjes werden met een glazen plaat afgesloten. De temperatuur was gedurende de proef 15 à 20 graden.

Wat de samenstelling dezer oplossing betreft, worde er op gewezen, dat men door toevoeging van het salpeterzuur bewerkt, dat het oppervlak van het metaal steeds blank blijft, waardoor de elektrolyt hare werking kan uitoefenen en de intredende enting ongestoord kan plaats vinden.

De aan deze mededeeling toegevoegde photographieën, die de preparaten in hun *ware* grootte voorstellen, geven een duidelijk overzicht over den gang van het verschijnsel. No. 1 stelt het oorspronkelijk blokje voor; No. 2 den toestand na enkele dagen: er zijn sterke scheuren in het materiaal ontstaan, die er op wijzen, dat het materiaal plaatselijk is gekrompen, hetgeen een toeneming van het spec. gew. doet wachten (die later ook pyknometrisch werd gekonstateerd. (Zie § 19). No. 3 vertoont den toestand na 3 weken: het metaal is geheel tot gruis uiteengevallen. Bij herhaling der proef met 15 à 20 blokjes werd bij alle hetzelfde resultaat verkregen.

13. Dat men hier niet met een chemische omzetting te doen heeft, zal uit het onderstaande blijken. Het resultaat der volgende proef geeft een aanwijzing in dien zin: Een der blokjes (± 40 gram) werd in een gasmeetbuis gebracht, die te voren geheel met de bovengenoemde loodacetaatoplossing was gevuld. Deze buis plaatste men in een bakje, dat eveneens die oplossing bevatte. Na drie weken had (bij kamertemperatuur) gasontwikkeling niet plaats gehad. Ook bij verwarming treedt gasontwikkeling niet in.

14. De beschreven verschijnsels werden nu systematisch pyknometrisch en daarna dilatometrisch onderzocht.

A. Pyknometrisch Onderzoek.

15. Wij hebben uitsluitend gebruik gemaakt van den pyknometer (Fig. 1), die door JOHNSTON en ADAMS [1]) is beschreven. Behalve op de voorzorgsmaatregelen, die de auteurs opsommen, dient er op te

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **34**, 563 (1912).

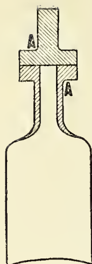


Fig. 1.

worden gelet, dat men den pyknometer vóór de bepaling van zijn gewicht (leeg) even in water dompelt en hem daarna met een droogen doek afveegt. Verzuimt men dit, dan treedt een kleine afwijking op, daar het glasoppervlak dan in anderen toestand verkeert dan bij de latere wegingen, die geschieden nadat de pyknometer in een water-thermostaat heeft gestaan.

Alle bepalingen werden, ter kontrole, in duplo uitgevoerd, waarbij steeds van twee pyknometers (C en D) werd gebruik gemaakt (inhoud $\pm$ 25 cc).

16. Onze onderzoekingen over bismuth, kadmium enz. hadden ons geleerd, dat men aan het pyknometrisch onderzoek bijzondere zorg moet besteden. De volumeveranderingen, die den overgang van de eene modifikatie in de andere begeleiden, zijn, wel is waar, op zich zelf niet onbelangrijk, maar tengevolge van het gelijktijdig optreden van verschillende vormen kunnen gedeeltelijk kompensaties dier volumeveranderingen intreden. De overblijvende veranderingen kunnen dan slechts door zeer nauwkeurige bepalingen der dichtheid worden gekonstateerd. Dat ook bij het lood zulke voorzorgsmaatregelen noodig zijn, zal aanstonds blijken. Het is wel aan die kompensaties toe te schrijven, dat deze verschijnsels tot dusverre aan de aandacht der verschillende auteurs zijn ontsnapt.

17. Als vulvloeistof werd toluol gebruikt:

Het spec. gew. $d\,\frac{25^\circ}{4^\circ}$ werd gevonden:

Met pyknometer C: 0.86013
„ „ D: 0.86013

De hoeveelheid lood, die voor elke bepaling dienst deed, bedroeg 40 à 60 gram. De thermometers, die bij dit onderzoek werden gebruikt (in 0°.05 verdeeld), waren geijkt met een standaard der Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin. De wegingen werden uitgevoerd op een balans met kijkeraflezing van Bunge te Hamburg. De gewichten waren geijkt volgens de methode van Th. W. Richards [1]).

18. Allereerst werd nu (bij 25°.0) het spec. gew. van het loodblokje bepaald, dat voor de verdere proeven zou worden gebruikt. Na het smelten was dit lood in water „abgeschreckt". Het werd tot gruis gevijld; eventueel aanwezige sporen ijzer (van de

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 605 (1900).

vijl afkomstig) hebben wij met een magneet verwijderd [1]). Het poeder werd met verdund salpeterzuur, water, alkohol en aether behandeld en in vakuo boven zwavelzuur gedroogd.

Wij vonden: $d\frac{25^\circ}{4^\circ}$ met pyknometer C: 11.325_8.

Daarna werd het preparaat achtereenvolgens met alkohol, verdund salpeterzuur, water, alkohol, aether gewasschen en wederom in vakuo boven zwavelzuur gedroogd: $d\frac{25^\circ}{4^\circ}$ (met pyknometer D) 11.322_1.

Na behandeling als beschreven, leverde een tweede bepaling met pyknometer D: 11.324_4.

19. Men bracht nu dit poeder in de loodacetaatoplossing (temperatuur 15°) en liet het daarin ± 3 weken liggen. Gevonden werd thans $d\frac{25^\circ}{4^\circ}$:

met pyknometer C: 11.340_6
„ „ D: 11.342_4.

Er had dus bij 15° een *toeneming* van dichtheid plaats gevonden van 17 eenheden in de derde decimaal.

20. Wij brachten het metaal in de loodacetaatoplossing terug en hielden het geheel gedurende 5×24 uren in een thermostaat op ± 50°. Na wassching en droging werd gevonden $d\frac{25^\circ}{4^\circ}$:

met pyknometer C: 11.313_8
„ „ D: 11.312_0.

De dichtheid was dus 28 eenheden in de derde decimaal *afgenomen*.

21. Nogmaals werd de proef herhaald, thans bij 25°.0 in een thermostaat. Nadat het preparaat gedurende 6×24 uren bij die temperatuur in aanraking met de loodacetaatoplossing was geweest, werd gevonden $d\frac{25^\circ}{4^\circ}$:

met pyknometer C: 11.327_5
„ „ D: 11.329_2.

Er viel dus een *toeneming* der dichtheid van 15 eenheden in de derde decimaal te konstateeren.

22. De resultaten der pyknometrische bepalingen zijn in Tabel I samengevat:

---

[1]) Er bleek geen ijzer aanwezig te zijn.

TABEL I.

	$d\frac{25^\circ}{4^\circ}$
Zonder voorbehandeling	11.324
Na voorbehandeling bij 15°	11.341
Na voorbehandeling bij 50°	11.313
Na voorbehandeling bij 25°	11.328

B. Dilatometrisch onderzoek.

23. Dit onderzoek werd geheel zoo uitgevoerd, als wij bij het kadmium hebben beschreven [1].

De gang van zaken was daarbij als volgt:

Eenige kilo's lood werden in een gietlepel gesmolten en daarna in een ijzeren vorm uitgegoten. Het metaal koelde aan de lucht af. Nadat het gevijld, en met den magneet was behandeld, brachten wij het in de loodacetaatoplossing, en lieten het daarin gedurende 15×24 uren bij 15° liggen. Daarna werd het materiaal met verdund salpeterzuur, water, alkohol en aether gewasschen en in vakuo boven zwavelzuur gedroogd. Voor de vulling van den dilatometer (lumen der kapillair 1 mm.) werden ± 600 gram gebruikt.

Bij 50°.8 bedroeg de *daling* 700 mm. in 34 uren.
„ 74°.4 „ „ *stijging* 275 „ „ $2^3/_4$ „

Terwijl dus het eerste preparaat (§ 20) bij 50° een *afneming* in dichtheid had vertoond, vinden wij hier een *toeneming*. Daaruit volgt, dat meer dan 2 modifikaties gelijktijdig aanwezig zijn.

24. Wij moeten thans nog bij een verschijnsel blijven stilstaan, dat zich bij alle door ons onderzochte loodpreparaten voordoet, en dat in nauwen samenhang staat met het feit, dat lood, zooals men het tot dusverre kende, een metastabiel systeem vormt, waarin gelijktijdig eenige allotrope modifikaties van dit metaal voorkomen.

Bekend is het verschijnsel, dat zich een z.g. *loodboom* vormt, indien men in eenige loodzoutoplossing een metaal dompelt, dat meer elektronegatief (of elektropositief) is, dan lood zelf. Zulk een loodboom vormt zich nu eveneens, indien men „*lood*" in een loodzoutoplossing dompelt. Zoo hebben wij gekonstateerd, dat zoowel in de bovengenoemde

[1]) Verslagen 22, 420 (1913); Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 409 (1914).

loodacetaat-oplossing, als in eene van loodnitraat (neutraal; 30 gr. loodnitraat in 70 gr. water), binnen korter of langer tijd (meestal na eenige dagen) een loodboom ontstaat, wanneer men een stuk zuiver lood daarin plaatst en het bij kamertemperatuur of hooger temperatuur (wij hebben de proeven ook bij 50° uitgevoerd) daarin laat staan. Fraaie looddendriten groeien dan op het lood; zij nemen vaak flinke afmetingen aan. [1])

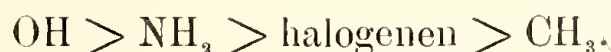
25. Men verkeert bij het lood in bijzonder gunstige omstandigheden om dit verschijnsel waar te nemen. Immers, wanneer er tusschen de stabiele en metastabiele modifikatie een galvanische stroom ontstaat, wordt de tusschengelegen loodacetaatoplossing ontleed. Het galvanisch gevormde metaal heeft hier een zeer karakteristieken vorm (loodboom), zoodat het verschijnsel zeer duidelijk spreekt. [2])

26. Op de bereiding der zuivere modifikaties en hare stabiliteitsgebieden zullen wij later terugkomen.

Utrecht, October 1914. VAN 'T HOFF-*Laboratorium.*

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan: *„Over de nitratie der gemengde dihalogeenbenzolen".*

Wanneer in benzol twee substituenten aanwezig zijn, en men er een derde invoert, is de substitutiesnelheid, die de twee reeds aanwezige groepen veroorzaken ongelijk. Uit de in de literatuur aanwezige gegevens kan worden afgeleid, dat die snelheden voor de naar p-o-plaatsen richtende substituenten in onderstaande volgorde afnemen:



$$OH > NH_2 > \text{halogenen} > CH_3.$$

Het was nu verder de vraag, om die snelheden ook in cijfers uit te drukken.

De Heer WIBAUT heeft dit voor chloor en methyl gedaan, doordien

[1]) De vorming der dendriten kan niet worden toegeschreven aan de aanwezige geringe hoeveelheden Cu (0.001 proc.) en ijzer (0.0006 proc.) op grond der onderzoekingen van OBERBECK [Wied Ann. **31**, 337 (1887)] en van die van KÖNIGSBERGER en MÜLLER [Physik. Zeitschr. **6**, 847 en 849 (1905)].

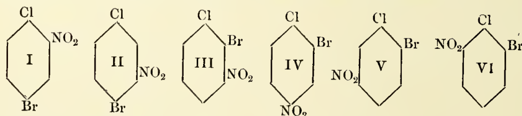
[2]) Ook met tin hebben wij een dergelijke proef genomen: Wit en grauw tin werden in een tinchloruuroplossing in aanraking met elkaar gebracht (temperatuur 15°): na eenigen tijd hadden zich op het witte tin elektrolytisch gevormde kristalletjes van wit tin afgezet. [Zie ERNST COHEN en E. GOLDSCHMIDT, Zeitschr. für physik. Chemie **50**, 225 (1905)].

hij bepaalde, in welke verhouding de isomeren bij de nitratie van o-chloortoluol ontstaan. In deze verbinding worden de plaatsen 4 en 6 onder den invloed van methyl door eene nitrogroep bezet, de plaatsen 3 en 5 onder den invloed van chloor. Bepaalt men nu de verhouding, waarin de mononitro-chloortoluolen 4 + 6 tot die der isomeren 3 + 5 in het nitratieproduct aanwezig zijn, dan is dit ook de verhouding der substitutiesnelheden, die methyl en chloor veroorzaken, omdat beide hunne werking in dit o-chloortoluol onafhankelijk van elkander kunnen uitoefenen; immers, de plaatsen die onder invloed van methyl worden gesubstitueerd zijn andere dan die, welke onder den invloed van chloor staan. Voor die verhouding werd $CH_3 : Cl = 1 : 1.475$ gevonden.

De Heer VAN DEN AREND had reeds vroeger de verhouding bepaald, waarin de nitro-p-chloortoluolen bij nitratie van p-chloortoluol ontstaan. Berekent men nu met het daareven genoemde verhoudingscijfer de relatieve hoeveelheden, dan blijken die berekende cijfers bij benadering met de waargenomene overeen te stemmen.

Deze onderzoekingen, in mijn laboratorium uitgevoerd, zijn nu voortgezet, ten deele door den Heer HEINEKEN, om ook de verhoudingscijfers der halogenen te bepalen. De vroeger gevolgde methode ter quantitatieve bepaling van de isomeren, nl. door middel van de stolpuntskrommen, kon hier evenwel niet worden aangewend, omdat de twee nitro-p-chloorbroombenzolen eene continue reeks van mengkristallen geven en te verwachten was, doordien de eigenschappen der nitrodihalogeenbenzolen onderling zeer veel overeenkomst vertoonen, dat dit ook in andere gevallen zich zou voordoen.

Ter quantitatieve bepaling der isomeren, die in de nitratiemengsels aanwezig zijn, werd daarom van de eigenschap gebruik gemaakt, dat een halogeen in de nitro-halogeenbenzolen enkel dan door Na-methylaat uit de kern wordt genomen, als het op de ortho- of de para-plaats ten opzichte van eene nitrogroep staat. Van de isomeren

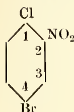


I, IV en VI zal dus enkel chloor, van II, III en V enkel broom door OCH_3 worden vervangen. Bepaalt men dus de verhouding, waarin chloor en broom uit het nitratieproduct van p-chloorbroombenzol en uit dat van o-chloorbroombenzol worden afgesplitst, dan is daarmede ook de verhouding gegeven, waarin in het eerste nitratieproduct I en II aanwezig zijn, in het tweede IV + VI eenerzijds, III + V

anderzijds. Deze methode heeft nog het aanzienlijke voordeel, dat nu niet alle isomeren ter constructie der smeltlijnen afzonderlijk behoeven bereid te worden, en dat in de nitratieproducten de verschillende isomeren niet gescheiden behoeven te worden; dit laatste vooral zoude hier vermoedelijk op onoverkomelijke bezwaren zijn afgestuit.

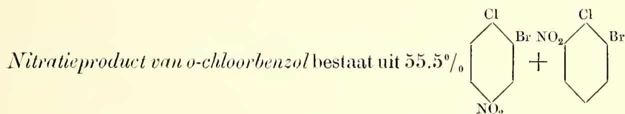
De verkregen resultaten zijn de volgende:

Nitratieproduct van p-chloorbroombenzol bevat 45.2°/₀ der verbinding

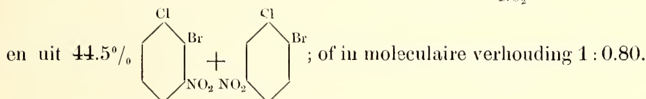


en 54.8°/₀ van het isomeer 1, 3, 4.

Nitratieproduct van o-chloorbenzol bestaat uit 55.5°/₀



en uit 44.5°/₀



; of in moleculaire verhouding 1 : 0.80.

De substitutiesnelheid, die chloor en broom veroorzaken als zij samen in de benzolkern aanwezig zijn, is dus als 1 : 0.80. Bij berekening dezer verhouding uit de samenstelling van het nitratieproduct van p-chloorbroombenzol is in het oog te houden, dat bij de nitratie van chloorbenzol 30.1°/₀ o-verbinding, bij die van broombenzol echter 38.3°/₀ der o-verbinding ontstaat. Noemt men x de verhouding der snelheden, die chloor en broom veroorzaken, dan heeft men

$$30.1 : 38.3x = 45.2 : 54.8,$$

waaruit $x = 0.96$. Het resultaat is dus hier Cl : Br = 1 : 0.96. De gemiddelde uitkomst dezer twee proefreeksen is dus: Cl:Br=1:0.88.

De nitratie van *p-chloorjoodbenzol* gaf afscheiding van groote hoeveelheden jodium, onder vorming van p-chloornitrobenzol. Zij was dus voor mijn doel onbruikbaar.

Ook bij de nitratie van *o-chloorjoodbenzol* was eenige afscheiding van jodium; doch de vorming van o-chloornitrobenzol bedroeg hier niet meer dan 3°/₀. Bij de bepaling der verhouding, waarin Cl en J door $NaOCH_3$ uit het nitratieproduct werden afgescheiden, moest dus hiervoor eene correctie worden aangebracht. Zoo werd voor de snelheidsverhouding Cl : J als gemiddelde waarde 1 : 1.84 gevonden.

Het was nu belangwekkend, om ook het nitratieproduct van o-broom-

joodbenzol quantitief op zijne bestanddeelen te onderzoeken. Want daar Cl : Br = 1 : 0.80 en Cl : J = 1 : 1.84 gevonden werd, zoude Br : J = 1 : 2.30 moeten zijn, als werkelijk de twee aanwezige halogenen geheel onafhankelijk van elkander werken.

Ook bij deze nitratie was eenige afscheiding van jodium; het gehalte aan o-broomnitrobenzol in het nitratieproduct was hier 4.4°/₀. Hiervoor eene correctie aanbrengende, werd als gemiddelde verhoudingscijfer Br : J = 1 : 1.75 gevonden, hetgeen vrij veel van het berekende afwijkt. Berekent men echter met de verhoudingscijfers 1.75 en 2.30 de procentgehalten der isomeren, dan geeft de theoretische waarde 69.7°/₀ der isomeren Br, J, NO_2 = 1, 2, 3 + 1, 2, 5 en de experimenteele waarde 63.6°/₀, hetgeen als voldoende benadering is te beschouwen, als men de moeilijkheden dezer quantitatieve bepalingen in het oog houdt.

De gevolgtrekkingen uit het hierboven medegedeelde liggen voor de hand. Nu gebleken is, dat twee gelijktijdig aanwezige substituenten op ortho- en op p-plaatsen elkanders werking ten opzichte van een derde intredende groep slechts weinig storen, zal men uit de thans gevonden cijfers met voldoende waarschijnlijkheid kunnen *berekenen*, in welke verhouding zich de isomeren bij nitratie van andere verbindingen vormen; b.v. bij de nitratie van o- en van p-broomtoluol.

De bovengenoemde volgorde der substituenten naar de afnemende substitutiesnelheid, die zij veroorzaken, wordt nu



$$OH > NH_2 > J > Cl > Br > CH_3.$$

Er blijft dus nog de verhouding OH : NH_2 en NH_2 : J te bepalen. Daar evenwel bij de nitratie der joodanilinen groote moeilijkheden te verwachten zijn, heeft de Heer A. F. H. Lobry de Bruyn de nitratie van o- en p-chlooraniline aan een quantitatief onderzoek in bovenstaande richting ter hand genomen. Als voorloopig resultaat zijner proefnemingen kan vermeld worden, dat de verhouding NH_2 : Cl zeer groot is. De bovenstaande snelheidsreeks is daarom in twee deelen te splitsen; OH en NH_2, die zeer groote substitutiesnelheid veroorzaken, en die vermoedelijk ongeveer van dezelfde grootte-orde zal zijn; anderzijds de halogenen en CH_3 met kleinere snelheid, ook van dezelfde grootte-orde.

Eene meer uitvoerige beschrijving der bovenstaande proeven zal in het Recueil gepubliceerd worden.

Oct. '14. *Org. chem. lab. d. Universiteit v. Amsterdam.*

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt een mededeeling aan van de H.H. J. BÖESEKEN en W. D. COHEN getiteld: *„Over de reductie van aromatische ketonen". III. Bijdrage tot de kennis der photochemische verschijnselen.*

(Mede aangeboden door den Heer S. HOOGEWERFF)

I. *De reductie der aromatische ketonen in volkomen neutraal medium.*

In onze vorige mededeelingen [1]) hebben wij aangetoond, dat de reductie der aromatische ketonen niet verder gaat dan tot het pinakon, hetgeen dan vermoedelijk uit het primair gevormde halve pinakon-molekuul door snelle polymerisatie ontstaat. Dat in alkalisch milieu steeds hydrol wordt verkregen moet worden toegeschreven aan den snellen overgang van het pinakon onder invloed van de hydroxyl-ionen in een equimolekulair mengsel van hydrol en keton, welke laatste stof opnieuw tot pinakon kan worden gereduceerd.

Deze verklaring werd bevestigd door de studie van de reductie der ketonen door middel van aluminium-amalgaam.

Hierbij ontstaat een mengsel van pinakon en hydrol; de verhouding waarin deze beide stoffen gevormd worden, is van keton tot keton verschillend en nu bleek, dat de hoeveelheden hydrol streng parallel liepen aan de snelheden, waarmede de verschillende pinakonen onder invloed van natrium-alkoholaat in een mengsel van keton en hydrol werden omgezet.

Aluminium-amalgaam in 80°/₀ alkohol mag dus geenszins beschouwd worden als neutraal reductiemiddel.

De eenige wijze van werken, die den noodigen waarborg levert, dat volkomen neutraliteit gedurende en na de reductie zoude blijven heerschen, is de inwerking van het aromatisch keton op een alkohol onder medewerking van het zonlicht. Het oorspronkelijk doel van dit gedeelte van het onderzoek: het nagaan van het verloop der reductie bij het toepassen dezer methode, was spoedig bereikt.

Een reeks van ketonen werd in oplossing van een groote verscheidenheid van alkoholen en enkele andere stoffen aan het zonlicht (resp. aan het licht van de kwartslamp) blootgesteld; *in alle gevallen, waarbij reductie intrad, werd geen spoor hydrol verkregen.*

Het keton ging meestal kwantitatief in pinakon over, een enkele maal, nml. met benzylalcohol en bij langdurige belichting werd een combinatie van het halve pinakon-molekuul met een rest van den benzylalkohol, nml. het triphenylglycol, als nevenprodukt gewonnen [2]).

---

[1]) Versl. Ak. v. Wet. **22**, 52 en 981 (1913).

[2]) Dit was reeds door CIAMICIAN en SILBER (B. 36, 1577 (1903)) geconstateerd; de vorming er van is overigens een bevestiging van onze opvatting, dat als eerste reductie-produkt het halve pinakon-molekuul ontstaat.

Werd aan den alkohol alkoholaat toegevoegd, dan ontstond, zooals niet anders te verwachten was, hydrol.

Wij komen dus tot het resultaat, dat bij de reductie van aromatische ketonen de waterstof zich uitsluitend met de zuurstof vereenigt.

De proeven werden als volgt uitgevoerd:

Hoeveelheden van 5 gram van het keton werden in den zorgvuldig watervrij gemaakten alkohol[1]) (50 ccm.) opgelost en in dichtgesmolten buizen van gewoon glas, aan het direkte zonlicht blootgesteld.

Het drogen der lagere termen geschiedde door achtereenvolgens met CaO te koken en met metallisch calcium bij 0° te laten staan en af te distilleeren, de hoogere werden door distillatie gereinigd, beide onmiddellijk daarna met het keton ingesmolten. Na eenigen tijd belichting, waarbij veelal het verloop der reductie aan het afzetten van het moeilijk oplosbare pinakon kon gevolgd worden, werd de buis geopend, afgefiltreerd van het pinakon, het filtraat gedistilleerd, het residu gevoegd bij het pinakon en in het distillaat het aldehyde of keton aangetoond en in een enkel geval kwantitatief bepaald.

De nadere bijzonderheden zullen elders door een onzer bekend gemaakt worden, enkele opmerkingen mogen hier volstaan.

Onderzocht werd vooreerst het gedrag van benzophenon ten opzichte van methyl-, aethyl-, n-propyl-, sec.-propyl-, isobutyl, n-heptyl, sec.-octyl en cetylalkohol. Alleen de laatste werd niet aangegrepen, ook niet bij hoogere temperatuur; het mengsel was echter vrij sterk geel gekleurd.

De overige alkoholen reduceerden het benzophenon in enkele zonnige voorjaarsdagen, met uitzondering van den methylalcohol, die er veel langeren tijd voor noodig had.

Daarna werd het onderzoek voortgezet met allylalkohol, geraniol, cyclohexanol, benzylalkohol, phenylaethylalkohol, benzhydrol en kaneelalkohol. Van deze reduceerden de verzadigde alkoholen snel en kwantitatief; de allylalkohol werd langzamer aangegrepen, onder vorming van acroleïne (zelfs na 2 maanden belichting was het acroleïne onveranderd, ten teeken, dat het licht alleen geen polymeriseerenden invloed op deze bewegelijke stof uitoefent).

Het geraniol werd ook zeer langzaam geoxydeerd, de kaneelalkohol bleef ongewijzigd, (wij komen op dit gedrag nog nader terug).

Ook enkele tertiaire alkoholen werden onderzocht; de verwachting was, dat deze ongewijzigd zouden blijven, inderdaad was dit met

---

[1]) Water werkt merkwaardigerwijze op deze reactie als zeer krachtige negatieve katalysator; in 80 $^0/_0$ alkohol heeft na maandenlange belichting geen reductie plaats gevonden, terwijl in absoluten alkohol onder gelijke andere omstandigheden ongeveer 2 gram pinakon per 10 uur zonlicht gevormd wordt.

het dimethylaethylcarbinol na twee maanden belichting het geval; het diaethylmethylcarbinol had in dien tijd 0,3 gr. pinakon doen ontstaan, bij het methyl-di-n-propylcarbinol begon de pinakon-afzetting na eenige dagen; er was na 2 mnd. 0.7 gram gevormd.

Wij zien daaruit, dat, wanneer de keten langer wordt de activiteit van de waterstof van tertiaire alkoholen wordt verhoogd, waardoor zij ook in staat is met medewerking van het licht een aromatisch keton aan te tasten; wat daarbij uit den alkohol ontstaat is door ons niet onderzocht.

Uit waarnemingen van CIAMICIAN en SILBER[1]), is bekend, dat de waterstof van sommige koolwaterstoffen, zooals toluol, reeds actief genoeg is, om deze reductie te bewerken, wij hebben aan kunnen toonen, dat ook de waterstof van het *cyclohexaan* op het keton wordt overgedragen, daarentegen was de gasvormige waterstof zelf daartoe niet in staat.

Behalve benzophenon werden vervolgens eenige andere ketonen — voornamelijk degene, die door ons vroeger aan de inwerking van aluminiumamalgaam waren onderworpen — in alkoholische oplossing aan het licht blootgesteld.

Steeds werd niet anders dan pinakon verkregen, maar de verschijnselen, die zich bij deze lichtwerkingen voordeden, deden ons besluiten een groot deel dezer zuiver kwalitatieve waarnemingen systematisch te herhalen, zoodanig, dat gebruikmakende van een zeer eenvoudige werkwijze toch een relatief-kwantitatief resultaat werd bereikt.

II. *De lichtreactie: keton + waterstof = pinakon.*

Ten einde een relatief-kwantitatief resultaat te verkrijgen, konden wij gebruik maken van een constante lichtbron en deze onder gelijke omstandigheden op de verschillende oplossingen laten inwerken; er stond daartoe een kleine 7 cm. kwarts-kwik-lamp te onzer beschikking. Toch hebben wij deze methode slechts zelden, bijv. bij aanhoudend donker weêr, gebruikt, omdat, wegens de ongelijke verdeeling van de lichtintensiteit, hoogstens twee buisjes zoodanig voor de lamp konden worden geplaatst, dat aangenomen mocht worden, dat zij onder gelijke omstandigheden verkeerden.

Toen door ons was vastgesteld, dat de reductie evengoed in gewoon wit glas als in kwarts verliep, waaruit bleek, dat een zeer groot gedeelte der aktinische stralen in het zichtbare spectrum lag, werden de vergelijkende proeven als volgt ingericht:

---

[1]) B. **43**. 1537 (1910).

Een aantal even wijde buizen van dezelfde glassoort, en waarbij de wanddikte ten naastenbij gelijk gekozen werd, werden gevuld met dezelfde hoeveelheid oplossing en alle op denzelfden afstand vóór een wit scherm gehangen, dat dicht voor een groot laboratoriumraam geplaatst werd.

Op deze wijze werd bereikt, dat de hoeveelheid licht, die in denzelfden tijd op elke oplossing viel, praktisch gelijk was, en er dus volkomen vergelijkbare resultaten werden verkregen.

Het spreekt van zelf, dat ook dan nog alleen de getallen van één zelfde serie-proef met elkander vergeleken mochten worden [1]).

Een lichtreactie onderscheidt zich van een donker-reactie in twee punten:

Zij is van lagere en veelal van de 0e orde ten opzichte van de stof, die geactiveerd wordt en de temperatuur-coëfficient is gering. [2])

Daar wij vaststelden (z.o.), dat het actieve licht in het zichtbare spectrum lag en de alkoholen geen zichtbare stralen absorbeeren, zijn de ketonen bij deze reactie de lichtgevoelige stoffen en konden wij dus verwachten, dat de hoeveelheden pinakon onafhankelijk zouden zijn van de keton-concentratie (ten opzichte van de lichtgevoelige stof een reactie van de 0^e orde).

Door de alkohol zelf als oplosmiddel te kiezen, kon de concentratieverandering daarvan worden uitgeschakeld. (Tabel I).

Om de orde der reactie vast te stellen ten opzichte van den alkohol werd als gemeenschappelijk, niet absorbeerend en reduceerend oplosmiddel benzol gekozen. (Tabel I*a*) (Chronologisch werden deze laatste experimenten verricht, nadat de plaats van het actieve licht in het spectrum was vastgesteld, wij geven ze echter hier, omdat wij daardoor in staat werden gesteld een volledig beeld van het reactieverloop te geven).

Wij zien, dat deze reactie inderdaad onafhankelijk is van de concentratie van het keton, echter niet onafhankelijk van de concentratie van den alkohol. Daar de hoeveelheden daarvan zoodanig gekozen waren, dat zij ook bij de geringste concentratie ruimschoots voldoende waren, volgt uit de verkregen cijfers, dat de snelheid der

---

[1]) Zie ook O. Gross Z. phys. Ch. **37**, 168 (1901) en E. Goldberg Z. phys. Ch. **41**, 1 (1902).

[2]) De eerste eigenschap wordt veroorzaakt, doordat de activeering in de buitenste laag geschiedt; er kunnen van de lichtgevoelige stof slechts een beperkt aantal molekulen door dezelfde lichthoeveelheid tot dezelfde activeeringshoogte worden verheven; reeds bij matige verdunning wordt de reactie daardoor onafhankelijk van de concentratie der lichtgevoelige stof en dus van de 0^e orde. Dit geldt voor langzaam verloopende reacties, waarbij de lichtgevoelige stof door diffusie snel uit de donkere binnenruimte in de lichtlaag kan worden aangevoerd.

TABEL I.

N⁰.	Concentratie van het keton in 25 ccm. alkohol	Hoeveelheid pinakon	Opmerkingen
1e Serie			
1	0.1 gr. benzophenon	0.09 gr.	geheel omgezet
2	0.25 „ „	0.23 „	geheel omgezet
3	0.50 „ „	0.34 „	
4	0.75 „ „	0.36 „	
5	1.— „ „	0.36 „	
2e Serie			
1	1 gr. benzophenon	0.47 gr.	
2	2 „ „	0.49 „	
3	3 „ „	0.49 „	
3e Serie			
1	0.1 gr. o chloorbenzophenon	0.09 gr.	geheel omgezet
2	0.25 „ „	0.24 „	geheel omgezet
3	0.50 „ „	0.38 „	
4	0.75 „ „	0.39 „	
5	1.— „ „	0.39 „	
6	2.— „ „	0.38 „	
7	3.— „ „	0.39 „	
8	4.— „ „	0.41 „	

TABEL I*a*.

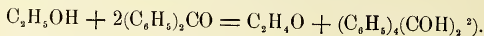
N⁰.	Concentratie van C_2H_5OH in de benzolische oplossing van 2 gr. $(C_6H_5)_2CO$ per 25 cc.	Hoeveelheid pinakon	Verhoudings-getallen
1	0.2527 gr. of 1 aeq.	0.08 gr.	1
2	0.5054 „ „ 2 „	0.18 „	2.25
3	1.0108 „ „ 4 „	0.36 „	4.50
4	2.0216 „ „ 8 „	0.66 „	8.25
5	∞ (zuivere alkohol)	0.69 „	

pinakonvorming evenredig is aan de concentratie van den alkohol [1]).

Wij mogen dus de reactie voorstellen door de kinetische vergelijking:

$$\frac{d_{(pinakon)}}{dt} = K\,L.\,[Alkoh.]$$

Bij constante lichthoeveelheid, wordt de snelheid der pinakonvorming dus evenredig aan de alkohol-concentratie; hoeveel molekulen van het keton tegelijkertijd mede doen, komen wij langs dezen weg niet te weten, daar er echter pinakon en aldehyde ontstaan en er, blijkens bovenstaande vergelijking, één molekuul alkohol tegelijkertijd wordt aangegrepen, wordt het reactie-schema:



$$C_2H_5OH + 2(C_6H_5)_2CO = C_2H_4O + (C_6H_5)_4(COH)_2$$ [2]).

Om den temperatuur-coëfficient te leeren kennen, werden de gewone buizen (diameter 16 mm.) in een tweede buis (inw. diameter 24 mm.) gesmolten; de tusschenruimte werd gevuld met geleidbaarheidswater en nu twee dezer buizen als boven belicht, waarbij een der buizen op 25°—28° de andere op 75°—78° werd gehouden [3]).

Nauwkeuriger experimenten achtten wij niet noodig, daar het ons niet om de absolute grootte, maar alleen om de orde van grootte van den temperatuur-coëfficient te doen was.

Naast de mantelbuizen werd nog een gewone buis gehangen, om te zien of het aanbrengen van den mantel eenigen invloed had op de pinakonvorming.

Onderstaande tabel II geeft een overzicht van enkele serie-proeven.

Uit deze resultaten volgt, dat de methode voor ons doel voldoende nauwkeurig is, de keton-reductie is inderdaad een licht-reactie met een geringen temperatuur-coefficient; deze valt nog beneden het door Plotnikow [4]) vermelde gemiddelde van 1,17 per 10°.

Dat de temperatuur-coëfficient voor het ortho-chloorbenzophenon inderdaad iets hooger is dan voor het benzophenon, lijkt ons wel

---

1) Wij hebben hierbij aangenomen, dat de concentratieverandering van den alkohol gedurende elk der 4 proeven zoo gering was, dat zij als constant kon worden aangemerkt; dat is natuurlijk niet juist, feitelijk hadden wij uit grootere apparaten telkens een gedeelte moeten nemen. Hierdoor zouden de experimenten echter veel ingewikkelder worden, omdat de lichthoeveelheid dan niet meer gedurende de proef constant bleef. Wij hebben ons daarom met de bovenstaande werkwijze tevreden gesteld, zij is voor het gestelde doel nauwkeurig genoeg.

2) Voor een mengsel van keton en benzhydrol hebben wij dit reactie-schema nog op een andere wijze bewezen (zie appendix).

3) Zie R. Luther en F. Weigert, Z. phys. Ch. **53**, 400 (1905).

4) Joh. Plotnikow. Photochemische Versuchstechnik. p. 273 (1912).

TABEL II. Belichtingstijd 2—3 dagen.

N°.	Inhoud binnenbuis	$t°$	temp. interval	pinakon	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
1e Serie					
1	2 gr. $(C_6H_5)_2CO$ in 25 cc. alkohol zonder mantel	25°—28°		0.45 gr.	
2	. . . . met mantel	„	± 50°	0.76 „	1.06
3	. . . .	75°—78°		1.02 „	
2e Serie					
1	. . . . . . .zonder mantel	25°—28°		0.44 gr.	
2	. . . . met mantel	„	± 50°	0.70 „	1.06^5
3	. . . .	75°—78°		0.96 „	
3e Serie					
1	2 gr. $(ClC_6H_4)_2CO$ in 25cc. alkohol zonder mantel	25°—28°		0.27 gr.	
2	. . . . met mantel	„	± 50°	0.35 „	1.09^5
3	. . . .	75°—78		0.55 „	
4e Serie					
1	. . . . . . zonder mantel	25°—28°		0.24 gr.	
2	. . . . met mantel	„	± 50°	0.30 „	1.10
3	. . . .	75°—78°		0.50 „	

waarschijnlijk, maar kan toch eerst door nauwkeuriger metingen worden uitgemaakt [1]).

De onafhankelijkheid van de concentratie en de zeer geringe temperatuur-coëfficient stelden ons nu in staat deze zeer eenvoudige

[1]) De opmerkelijk grootere reductie-snelheid in de mantelbuis, vergeleken met die in een gewone buis, moet toegeschreven worden aan de grootere hoeveelheid licht, die tengevolge van de breking van het licht in den met water gevulden mantel op de binnenbuis valt. Inderdaad was er niets van die binnenbuis te zien, wanneer de geheele buis gevuld was; het scheen alsof de alkoholische oplossing de breedte had van de buitenbuis. In overeenstemming met deze opmerking is, dat de verhoudingen der snelheden in de vier seriën nml. 76 : 45, 70 : 44, 35 : 27 en 30 : 24, niet sterk uiteenloopen en ongeveer gelijk zijn aan de verhouding der doorsneden van buiten- en binnenbuis 24 : 16. (Zie LUTHER en WEIGERT l. c. p. 391).

methode te blijven volgen bij het kwantitatief-vergelijkend onderzoek van den invloed, zoowel van het te reduceeren keton als van den reduceerenden alkohol.

Invloed van den alkohol.

De alkoholen werden zooals boven beschreven, zorgvuldig op calcium gedroogd, en na distillatie, onmiddellijk in de buizen, waarin zich twee gram keton bevond, geschonken, waarna deze dichtgesmolten en belicht werden.

Deze buizen hingen op zoodanigen afstand, dat zij elkander niet konden hinderen.

Onderstaande tabel geeft twee serie-proeven, de eerste serie was drie dagen, de tweede zes dagen verlicht; vooral gedurende de eerste dagen was het zonnig voorjaarswêer.

TABEL III.

N°. 1e Serie	2 gr. benzophenon in 25 cc.	Hoev. pinakon	Opmerkingen	
1	methylalkohol	0.29 gr.		
2	aethylalkohol	0.84 „	zwakke geel-kleuring	
3	n-propylalkohol	0.85 „		
4	sec. propylalkohol	0.95 „		
5	n. butylalkohol	0.84 „		
6	amylalkohol (Kp. 130°–133°)	0.75 „	sterke geelkleuring	
7	allylalkohol	0.25 „		
2e Serie				verhouding 1′ : 1″ enz.
1′	methylalkohol	0.49 gr.		1.69
2′	aethylalkohol	1.46 „	geelkleuring niet belangrijk toegenomen	1.74
3′	n. propylalkohol	1.49 „		1.75
4′	sec. propylalkohol	1.60 „		1.58
6′	amylalkohol (a. b.)	1.05 „	geelkleuring toegenomen	1.40
7′	allylalkohol	0.42 „		1.68

Wat hier in de eerste plaats opvalt is de overeenstemming in de werking der alkoholen 2—6; de secundaire propylalkohol wordt daarvan iets sneller geoxydeerd, de amylalkohol iets langzamer. In het laatste geval treedt er echter sterke geelkleuring in.

Zeer veel kleiner is de snelheid der pinakonvorming bij den methyl- en den allylalkohol; daar hierbij juist geen storende geelkleuring intrad en de omstandigheden overigens volkomen gelijk waren, moet dit afwijkend gedrag worden toegeschreven aan de bijzondere plaats, die deze alkoholen innemen.

Hoewel wij hier nog niet nader kunnen ingaan op de verklaring van het proces ligt het voor de hand, dat de reductie van het benzophenon des te gemakkelijker zal gaan, naarmate bij den overgang van alkohol tot aldehyde (of keton) meer arbeidsvermogen vrijkomt.

Nu is ons wel is waar de absolute grootte van dit arbeidsvermogen onbekend, maar enkele thermische gegevens duiden er toch wel op, dat er een parallelisme bestaat in de snelheid der reductie en de grootte van het verschil der molekulaire verbrandingswarmte van alkohol en bijbehoorend aldehyde (of keton).

Hoe grooter dit verschil is, des te meer arbeidsvermogen vertegenwoordigen de waterstofatomen, die bij dien overgang een rol spelen.

Daar de verdampingswarmten van alkoholen eenerzijds en aldehyden anderzijds elkander niet veel ontloopen en het hier toch slechts om enkele vergelijkingsgetallen te doen is, kan een correctie daarvoor achterwege blijven. Wij vinden dan voor deze verschillen (naar data uit de tabellen van Landolt-Börnstein-Roth):

TABEL IV.

Verschillen der verbrandingswarmten van:	methylalkohol—(meta)formaldehyde	< 47.0 kal.
	aethylalkohol—aldehyde	47.0 „
	n. propylalkohol—propionaldehyde	50.0 „
	sec. propylalkohol—aceton	51.0 „
	amylalkohol (?)—valeraldehyde	47.0 „

De verbrandingswarmte van acroleïne is niet bekend, evenmin die van formaldehyde. Wel is er een opgave over het metaformaldehyde; berekent men daaruit de Mol-Verbr., alsof het het monomeer was, dan vindt men voor het verschil 47 kal. Daar hierin echter ook de polymerisatie-warmte ligt opgesloten, zoo is het verschil vermoedelijk belangrijk minder dan 47 kaloriën.

De beide serie-proeven van tabel III waren op 't zelfde oogenblik begonnen, de eerste werd na drie dagen, de laatste na zes dagen onderzocht; wanneer de omgezette hoeveelheid stof evenredig is aan de hoeveelheid licht en er geen secundaire storingen optreden, moet de verhouding der hoeveelheden pinakon bij elk der nummers 1 : 1′, 2 : 2′ enz. gelijk zijn; deze verhoudingen zijn in de laatste kolom van de 2[de] serie opgenomen.

Wij zien, dat deze verhouding inderdaad ten naastenbij constant is, behalve in het geval van den amylalkohol, waar een storing in den vorm van een toenemende geelkleuring zich duidelijk afteekent.

Invloed van het keton.

De buizen werden gevuld met oplossingen van één gram keton in 50 cc. absoluten aethylalkohol. Twee reeksen werden tegelijkertijd aan de werking van licht blootgesteld; de eerste werd na drie dagen, de tweede na zes dagen onderzocht. Sommige pinakonen blijven zeer lang in oververzadigde oplossing, daarom werd steeds de alkohol afgedistilleerd, en het residu met 80 % alkohol geschud om alle onomgezette keton te verwijderen.

Onderstaande tabel V geeft de verkregen resultaten en de verhouding der snelheden met die der benzpinakonvorming als eenheid.

Tabel VI geeft een dergelijke dubbel-serie, de meeste der hierbij onderzochte ketonen werden niet aangegrepen.

Tabel VII geeft een overzicht van de resultaten verkregen in amylalkohol als oplossings- en reductiemiddel.

1°. De snelheid der pinakonvorming is, blijkens dit overzicht, zeer afhankelijk van den aard en van de plaats van den substituent. Wat den aard betreft, is er slechts één groep, de methylgroep op de beide paraplaatsen (N°. 7), die de reductiesnelheid iets schijnt te bevorderen, overigens bewerkt de substitutie een snelheidsvermindering.

Deze vermindering is het sterkst, wanneer de substitueerende groep een phenylgroep is, daar 4-phenylbenzophenon (14) en de beide phenylnaphthylketonen (15 en 16) niet gereduceerd worden.

Halogeenatomen en methylgroepen verminderen bij enkelvoudige substitutie wel, maar beletten haar (met één uitzondering) niet. Parasubstitutie heeft den geringsten invloed, ortho- den grootsten; dit gaat echter niet door voor de chloorbenzophenonen (3), zoodat men bezwaarlijk van een algemeenen regel mag spreken.

De symmetrie van het molekuul schijnt de snelheid te bevorderen.

Terwijl het 4-methylbenzophenon een geringere snelheid heeft dan het benzophenon (5) heeft het 44′-dimethylbenzophenon een iets grootere.

TABEL V.

No.	Naam van het keton	Hoeveelheid pinakon				Verhouding $^{II}/_{I}$	Verhouding der Reductie-snelheden met die van $(C_6H_5)_2CO$ als eenheid.
		Serie I	Serie II	Serie I	Serie II		
		In grammen		In millimol.			
1	benzophenon	0.41	0.85	1.12	2.32	2.05	1.—
2	2 chloorbenzophenon	0.12	0.25	0.28	0.58	2.07	0.25
3	3 chloorbenzophenon	?	±0.10	—	0.23	—	±0.1 (uit II)
4	4 chloorbenzophenon	0.32	0.75	0.74	1.73	2.34	0.66
5	4 methoxybenzophenon	0.39	0.80	0.92	1.88	2.04	0.82
6	4 methylbenzophenon	0.41	0.86	1.04	2.18	2.09	0.93
7	44′ dimethylbenzophenon	0.48	0.95 (af)	1.19	—	—	1.06
8	4 broombenzophenon	0.51	0.98 (af)	1.—	—	—	0.90
9[1])	44′ dichloorbenzophenon	?	0.73	—	1.45	—	0.63 (uit II)
10	2.2.′4.4′ tetrachloorbenzoph.	0.22	0.47	0.34	0.72	2.12	0.30
11	2 chloor 4′ methyl „	0.27	0.55	0.58	1.18	2.03	0.52
12[1])	4 chloor 4′ methyl „	0.19	0.70	0.41(?)	1.50	3.66(?)	0.64 (uit II)

TABEL VI.

13	benzophenon	0.85	0.98 (af)	2.35	—	—	1
14[1])	4 phenylbenzophenon	—	—	—	—	—	0
15	phenyl-α-naphtylketon	—	—	—	—	—	0
16	phenyl-β- „	—	—	—	—	—	0
17	2 methylbenzophenon	—	—	—	—	—	0
18	3 methylbenzophenon	0.80	0.96 (af)	2.03	—	—	0.89
19	2.4.2′.4′ tetramethyl „	—	—	—	—	—	0
20	fluorenon	—	—	—	—	—	0

TABEL VII. Amylalkohol als oplosmiddel.

21	benzophenon	0.75	0.97 (af)	2.05	—	—	1
22	2 chloorbenzophenon	0.22	0.33	0.51	0.76	1.49	0.25
23	4 chloorbenzophenon	0.65	0.96	1.49	2.20	1.48	0.72
24	4 methylbenzophenon	0.74	0.96 (af)	1.88	—	—	0.91
25	phenyl α-napthylketon	—	—	—	—	—	0

[1]) Deze ketonen waren in den alkohol niet geheel in oplossing gegaan.

De vrij belangrijke snelheidsvermindering in het 4-chloorbenzophenon (4), wordt in het 44′-dichloorbenzophenon niet voortgezet (9). In verband met de aanzienlijke vermindering in het 2-chloorbenzophenon (2) is die in het 2.2′.4.4′-tetrachloorbenzophenon (10) onverwacht hoog.

Merkwaardig is de geringe invloed van de methylgroep op de metaplaats (18), tegenover de grootte van het chlooratoom (3).

2°. Van meer belang is het feit, dat de alkohol, het reductiemiddel, voor de verhouding der reductiesnelheden van zeer ondergeschikte beteekenis is; dit blijkt uit de vergelijking van de tabellen V en VII. De verhouding der snelheden in aethyl- en amylalkohol is praktisch gelijk. Wij hebben deze waarnemingen nog met enkele in methyl- en propylalkohol aangevuld; den methylalkohol kiezende omdat daarin de snelheden in 't algemeen veel geringer zijn (z. v.), terwijl o-chloorbenzophenon met benzophenon als ketonen vergeleken werden, omdat de snelheden in aethyl- (en amylalkohol) sterk uiteenliepen.

Onderstaande tabel VIII geeft een overzicht der resultaten:

TABEL VIII.

	Opl. C_2H_5OH, 1e Serie		Opl. $C_5H_{11}OH$, 3e Serie		Opl. CH_4OH, 4e Serie		Opl. nC_3H_7OH, 5e Serie	
	Hoev. in m.mol	Verh.	Hoev. in m.mol.	Verh.	Hoev. in m.mol.	Verh.	Hoev. in m.mol.	Verh.
Benzophenon	2.32	1.0	2.05	1	1.91	1	2.93	1
2 Chloor „	0.58	0.25	0.51	0.25	0.46	0.24	1.08	0.27
4 „ „	1.73	0.66	1.49	0.72				
4 methyl „	2.18	0.93	1.88	0.91				
phenyl α-naphtyl keton	0	0	0	0				

Vooreerst volgt uit deze constante verhouding, dat het *keton* bij de lichtreactie toonaangevend is, dat dit in een lichtactieven toestand overgaat. Verder, dat de verschillende ketonen op een volkomen analoge wijze worden geactiveerd zoodanig, dat òf een voor alle ketonen gelijk aantal molekulen photo-actief wordt, welke molekulen dan met een voor het keton specifieke snelheid met den alkohol reageeren;

òf een voor elk keton specifiek aantal molekulen wordt geactiveerd,

dat met een bepaalde snelheid, welke onafhankelijk van het keton is, den alkohol dehydreert.

Een keuze uit deze alternatieven kan eerst door een nadere bestudeering van de lichtreactie worden gedaan.

Het actieve licht der keton-reductie.

De eerste poging om de plaats van het actieve licht in het spectrum te leeren kennen is gedaan door CIAMICIAN en SILBER [1]); zij onderzochten o.a. de reductie van benzophenon en alkohol en gebruikten twee lichtfilters.

Als rood lichtfilter werd een koudverzadigde alkoholische fluoresceïneoplossing gebruikt (laagdikte 15 mm.), die alle licht tot 0.510 μ uitdooft; door gentiaanviolet toe te voegen kon de absorptie tot op 0.620 μ gebracht worden.

Als blauw lichtfilter diende een 10°/$_0$ alkoholische kobaltchlorideoplossing, die stralen van geringer golflengte dan 0,480 μ doorlaat; echter blijft een groene band bij ± 0,560 μ en een roode bij ± 770 μ onuitgedoofd. Zij komen tot het resultaat, dat alle reacties, waarmede zij zich bezighielden onder invloed van *blauw* licht plaats vonden. Wij hebben een grooter aantal lichtfilters gebezigd en het onderzoek verricht in mantelbuizen; de binnenste buizen waren degene, die door ons voor de andere experimenten werden gebruikt; de mantelruimte was 15 mm. Boven de vloeistof in den mantel werden de buitenbuizen zwart gelakt, zoodat geen ander dan gefiltreerd licht in de binnenbuis kon doordringen.

Voor lichtfilters werden gekozen:

I. Rood: waterige oplossing van chrysoidine [2]).
II. Groen: ,, ,, ,, kaliumbichromaat + zuurgroen B. extra. [2])

Blauw en violet:

III. 10°/$_0$ alkoholische opl. van $CoCl_2$.
IV. Koudverzadigde waterige opl. van kristalviolet 5 B. O. [2]).
V. ,, ,, ,, ,, zuurviolet 4 B. N. [2]).
VI. Oplossing van Jodium in CCl_4.

In overeenstemming met hetgeen CIAMICIAN en SILBER voor het roode fluoresceïnefilter vaststelden, vonden wij, dat de filters I en II, die alleen roode (690—598 $\mu\mu$) of roode en groene ($>$ 500 $\mu\mu$) stralen doorlieten, alle actinische stralen absorbeerden.

Ook V, die behalve roode stralen van omstreeks 700 $\mu\mu$ nog blauwe

[1]) B. 35, 3593 (1902)

[2]) Kleurstoffen van de „Gesellschaft f. chem. Ind. Basel".

en violette $> 433\ \mu\mu$ doorliet, belette de reductie in de binnenbuis volkomen. Daarentegen had met de filters III, IV en VI, die stralen tot het uiterste zichtbare violet $\pm 400\ \mu\mu$ toe doorlieten, een belangrijke reductie plaats. De serie-proeven werden zoo uitgevoerd, dat een viertal mantelbuizen met lichtfilters gedurende eenige dagen vóór het witte scherm aan het zonlicht werden blootgesteld; de resultaten zijn in onderstaande tabel samengevat.

TABEL IX.

N°.	Keton in de binnenbuis	Licht-filter	Hoev. pinakon in gr.	Opmerkingen
1e Serie				
1	2 gr. benzophenon in 25 cc. C_2H_5OH	I	0	
2	. . . .	II	0	
3	. . . .	III	2	geheel omgezet
4	. . . .	IV	0.67	
2e Serie				
5	. . . .	III	0.85	Uit de vergelijking van de getallen voor III en VI met de controlebuis met geleidbaarheidswater blijkt, dat er steeds een gedeeltelijke absorptie der actinische stralen plaats vindt; deze is echter betrekkelijk gering en berust waarschijnlijk op een algemeene absorptie, die bij spectroscopisch onderzoek zeer goed waarneembaar was.
6	. . . .	V	0	
7	. . . .	VI	0.48	
8	. . . .	geleidbaarh.-water	1.28	
3e Serie				
9	2 gr. o-chloorbenzophenon. . .	III	0.33	
10	. . . .	V	0	
11	. . . .	VI	0.28	
12	. . . .	geleidbaarh.-water	0.42	

Nu kunnen wij met deze methode slechts een zeer ruwe plaatsbepaling van het werkzame gebied verkrijgen, toch blijkt er uit, dat de werkzame stralen vermoedelijk in het violet liggen en een golflengte kleiner dan $\pm 430\ \mu\mu$ hebben. Om te zien of in het begin van het ultraviolet nog werkzame stralen waren, werd een klein mantelbuisje uit kwarts geconstrueerd, in de binnenbuis de alkoholische

benzophenon-oplossing gedaan en in den mantel een koud verzadigde waterige oplossing van nitrosodimethylaniline[1]), welke alle zichtbare violette en blauwe stralen absorbeert en ultra-violette van 400—280 $\mu\mu$ doorlaat.

Noch in het zonlicht, noch voor de kwartslamp trad eenige reductie in; wij konden daaruit besluiten, dat de werkzame stralen niet in het ultraviolet lagen, maar zich bevonden in het zichtbare spectrum < 430 en > 400 $\mu\mu$.

Een gelukkig toeval kwam ons nu bij de nadere preciseering van de plaats van het actieve licht te hulp.

Het was ons nml. gebleken, dat de ketonen voor de kwartskwiklamp van Heräus betrekkelijk zeer snel in pinakonen werden overgevoerd.

Het kwikspectrum moet dus een groote hoeveelheid der chemisch werkzame stralen bevatten. Dit spectrum vertoont een zeer intensieve blauwe lijn bij 436—434 $\mu\mu$ en twee violette lijnen bij 407,8 $\mu\mu$ en 404.7 $\mu\mu$[2]).

Lichtfilter V neemt de violette lijnen geheel weg en laat de blauwe onveranderd; daar dit filter, zoowel in het zonlicht als voor de kwartslamp alle omzetting, zoowel van benzophenon als o-chloorbenzophenon belet en wij gezien hebben, dat het ultraviolette licht der lamp onwerkzaam is, mogen wij besluiten, dat het actieve licht voor de photochemische reductie der aromatische ketonen in het uiterste deel van het zichtbare violet ligt.

Dat de aard van de lichtbron geen principieelen invloed heeft op het reductie-proces moge blijken uit onderstaande tabel, waarin de verhoudingsgetallen worden gegeven der hoeveelheden pinakon, die uit verschillende ketonen ontstaan al naar zij door zonlicht of door kwik-licht worden beschenen.

De belichting met het kwik-licht geschiedde door oplossingen van 0,5 gr. keton in 15 ccm. aethylalkohol op een afstand van 5 cm. van en evenwijdig aan de kwartslamp te plaatsen en gedurende 10 uur te belichten, de lichthoeveelheid was aldus voor alle ketonen tennaastenbij gelijk.

De groote overeenstemming dezer verhoudingsgetallen maakt het ook waarschijnlijk, dat de actieve-stralen grootendeels bij 407.8 en 404.7 $\mu\mu$ liggen[3]).

---

1) Verg. Plotnikow etc. p. 19.

2) Lehmann, Phys. Zeitschr. 11, 1039 (1910).

3) Vermoedelijk is de werking in hooge mate selectief, daar een laag van 3 dM. 4 $^0/_0$ benzophenon in abs. alkohol wel een zeer duidelijke verzwakking van deze

TABEL X.

No.	Naam van het keton	Hoev. pinakon bij belichting met Hg licht		Hoev. pinakon bij zonbelichting met benz.-pinakon als eenheid
		in grammen	in m. mol. met benz.pinakon als eenheid	
1	benzophenon	0.35	1	1
2	2 chloorbenzophenon	0.10	0.23	0.25
3	4 chloorbenzophenon	0.30	0.70	0.66
4	2 methylbenzophenon	0	0	0
5	4 methylbenzophenon	0.34	0.89	0.93
6	phenyl α-naphtylketon	0	0	0
7	fluorenon	0	0	0

De werking van het licht op mengsels van ketonen.

De verschijnselen welke door ons werden waargenomen bij het belichten van ketonmengsels in absoluten alkohol brachten een zeer sterke onderlinge beïnvloeding aan het licht.

Ten einde deze waarnemingen eenigszins te kunnen begrijpen moge het volgende vooraf gaan:

Wij hebben gezien, dat het chemisch werkzame licht een zeer beperkt gebied van het spectrum omvat, toch zijn daarin stralen van verschillende frequentie en intensiteit.

A. Men kan nu veronderstellen, dat elk der aanwezige ketonen zijn eigen werkzame stralen noodig heeft, zonder dat het stralen bestemd voor het andere keton absorbeert; dan zal — aangezien de pinakonvorming onafhankelijk is van de concentratie — in de buis met het mengsel de som der hoeveelheden pinakonen zijn ontstaan, die onder dezelfde omstandigheden in de afzonderlijke buizen gevormd worden.

Ook moeten die hoeveelheden, binnen zekere grenzen, onafhankelijk zijn van de verhouding van de concentraties der ketonen in de buis met het mengsel.

---

beide kwiklijnen teweeg bracht, terwijl er van een inkorting of verzwakking aan de violette zijde van het booglamp-spectrum door diezelfde vloeistoflaag niets was waar te nemen. Wij hechten overigens aan deze subjectieve waarneming niet veel waarde, slechts een nauwkeurig spectrophotometrisch onderzoek van de absorptiespectra der ketonen kan het verband tusschen absorptie en chemische werking naar behooren vaststellen.

B. Zoodra er echter stralen voor het éene keton ook door het andere worden verbruikt, zal de hoeveelheid pinakonen kleiner zijn dan de bedoelde som en daarenboven zal de verhouding der concentraties niet meer onverschillig zijn.

Immers in de laag waar de lichtreactie plaats heeft eischt elk molekuul van het éene keton een deel van de lichtenergie, die ook het tweede noodig heeft, zoodat de storing, die dit laatste ondervindt, grooter zal worden, naarmate zijne relatieve concentratie geringer is.

C. Het uiterste geval zoude zijn, dat beide ketonen juiste dezelfde stralen vereischen, wij zouden dan een hoeveelheid van elk der pinakonen verkrijgen, die bij equimolekulaire conc. gelijk is aan de helft van de kwantiteit, die in de buis met het afzonderlijke keton is ontstaan (altijd in de veronderstelling dat er geen andere storingen optreden).

De door ons waargenomen verschijnselen zijn nu het best met de veronderstelling B, te begrijpen: een keton heeft wel specifieke stralen van zijn buurman noodig. Enkele der waarnemingen naderen tot A, anderen tot C, sommige overschrijden zelfs dit uiterste geval ten teeken, dat de werking ingewikkelder is dan boven ondersteld werd, gelijk uit onderstaand tabellarisch overzicht blijken moge.

TABEL XI.

1e Serie No.	Oplossing van 2 gr. o-chloorbenzophenon en verschillende hoev. phenyl α-naphtylketon in 50 cc. alkohol	Hoev. pinakon in gr.	Opmerkingen
1	2 gr. o-Cl benzophenon zuiver	0.84	Gekozen werd voor één der ketonen van het mengsel een stof, die geen pinakon vormde, waardoor het geval bijzonder werd, doch experimenteel eenvoudig.
2	„ +0.1 gr. phenyl α-naphtylketon	0.30	
3	„ + 0.25 „ „ „	0.12	
4	„ + 0.50 „ „ „	0	
5	„ + 1.— „ „ „	0	
2e Serie No.	**Als boven o-Cl benzophenon en verschillende hoev. o-methylbenzophenon**	**Hoev. pinakon**	**Opmerkingen**
1	2 gr. o-Cl benzophenon zuiver	0.37	Als boven
2	„ + 0.1 gr. o-CH_3benzophenon	0.36	
2	„ + 0.25 „	0.30	
4	„ + 0.50 „	0.26	
5	„ + 1.— „	0.15	

Wij zien, dat, wanneer één der ketonen niet gereduceerd wordt, het op de reductie van het andere een zeer krachtige belemmerende werking uitoefent.

Deze werking is, vooral bij het phenyl-α-naphtylketon, veel belangrijker, dan wij zelfs in het uiterste geval C zouden verwachten; naast het wegnemen van de chemisch actieve stralen, moeten de molekulen van het naphtylketon een belemmering veroorzaken, die misschien op één lijn te stellen is met de tegenwerking, die de zuurstof bij de photohalogeneeringen uitoefent.

TABEL XII.

N°.	Oplossingen van verschillende ketonen, die afzonderlijk gereduceerd worden in 50 cc. oplossing.	Hoev. gevormd pinakon.	Hoev. berekend mengsel pinakon	Gevonden halogeen gehalte %.	Berekend halogeen gehalte.	Opmerkingen.
1e Serie						De in kolom 4 en 6 vermelde getallen zijn berekend naar de veronderstelling *A.* (v. p.), dat de ketonen geen belemmerende werking op elkander uitoefenen. Omtrent de daarbij gebezigde verhoudingsgetallen zie Tabel V (p. 775).
1	2 gr. benzophenon	1.71	1.71	—	—	
2	2 » » + 2 gr. o-Cl benzophenon	2.31	2.37	4.16	3.8	
3	2 » » + 1 » »	2.18		3.46		
2e Serie						
1	2 gr. benzophenon	1.66	1.66	—	—	
2	2 » » + 2 gr. p Cl benzophenon	2.18	2.76	9.19	7.2	
3	2 » » + 1 » »	1.69		3.19		
3e Serie						
1	2 gr. benzophenon	0.85	0.85	—	—	
2	2 » » + 2 gr. p Br benzophenon	1.65	1.95	23.9	19.0	
3	2 » " + 1 » »	1.05		11.4		

Uit Tabel XII blijkt, dat wij, in 't geval de beide ketonen worden gereduceerd, een belangrijk geringere belemmering vastgesteld hebben, dan in 't geval één der ketonen niet gereduceerd wordt. Toch is er steeds negatieve beïnvloeding, wij verkrijgen in alle gevallen een hoeveelheid, die minder is dan de som der hoeveelheden, die wij in afzonderlijke buizen zouden verkregen hebben; wij hebben steeds met het geval B te doen.

Hierbij constateeren wij de geringste onderlinge belemmering in het mengsel van benzophenon en o-chloorbenzophenon; toch is zeer

duidelijk te zien, dat de belemmering toeneemt, wanneer één der ketonen in groote overmaat aanwezig is (1e Serie N°. 3) en dat dan, hetgeen in ondermaat voorhanden is, het sterkst wordt gehinderd. Veel geprononceerder nemen wij den hinder waar bij de mengsels van benzophenon met p. Cl- resp. p. Br-benzophenon; de som der pinakonen blijft hier ver terug bij de berekende hoeveelheid. Het halogeenketon werkt algemeen sterker storend dan benzophenon, want nog in geringere dan de molekulaire hoeveelheden (N°. 2 der drie seriën) is het halogeenpinakon in het mengsel overheerschend. Eerst een belangrijke overmaat benzophenon dringt het halogeenpinakon terug en het meest in de gevallen, waar de grootste hinder is. (Vergelijk N°. 3 der drie seriën.)

Wij vinden dus wel in grove trekken, wat wij verwachten konden; er treden echter, vooral wanneer één der ketonen afzonderlijk niet

TABEL XIII.

N°.	Inhoud binnenbuis 2 gr. benzophenon in 20 cc. abs. alkohol	Inhoud buitenmantel 50 cc. abs. alkohol-oplossing van 4 gram:	Hoev. pinakon.		Hoev. pinakon i.d. binnenbuis met de blanco-buis als één-heid.
			binnen-buis	mantel	
1e Serie					
1		alcohol (blanco-proef)	0.64	—	1.—
2		p CH_3 benzophenon	0.28	0.66	0.44
3		o Cl benzophenon	0.18	0.19	0.28
4		phenyl α-naphtylketon	spoor	0	spoor
2e Serie					
1		alkohol (blanco-proef)	1.05	—	1.—
2		o CH_3 benzophenon	0.50	0	0.48
3		phenyl β-naphtylketon	0.28	0	0.27
4		fluorenon	0	0	0
3e Serie					
1		alkohol (blanco-proef)	0.79	—	1.—
2		p Br benzophenon	0.42	1.18	0.54
3		p Cl benzophenon	0.38	0.83	0.47
4		benzophenon	0.29	0.93	0.37

gereduceerd wordt, zulke groote storingen op, dat zij niet op de boven aangegeven wijze afdoende verklaard kunnen worden. Er schijnt hierbij wel verband te bestaan tusschen de grootte der belemmering en het uitblijven der lichtreductie.

Ten einde nu de storing, die eventueel door het gemengd zijn zou kunnen plaats vinden, uit te schakelen, werden de meermalen genoemde mantelbuizen zoodanig gevuld, dat in de binnenbuis steeds een bepaald keton werd gedaan en in den mantel verschillende andere ketonen.

Het licht passeerde dus eerst een ± 2 mm. dikke laag van een of ander keton, om daarna zijn werking op het benzophenon uit te oefenen; wij konden aldus een zuiverder oordeel vellen over het al of niet absorbeeren van lichtstralen door het éene keton (in den mantel), welke voor het andere keton (in de binnenbuis) noodzakelijk waren.

Er is geen twijfel aan, dat *alle* ketonen actinische stralen voor het benzophenon bestemd absorbeeren; de graad dezer absorptie is wel zeer verschillend en specifiek.

De ketonen, welke in den mantel werden aangegrepen, gingen gedurende de proef in concentratie achteruit, zoodat de conditiën voor het reduceeren van het benzophenon in de binnenbuis steeds gunstiger werden; dit maakt echter, dat wij alleen de proeven, waarbij in den mantel geen reductie plaats vindt als eenigszins vergelijkbaar mogen beschouwen. Er zijn daarom enkele ketonen in benzolische oplossing in den mantel gedaan, terwijl zich in de binnenbuis wederom een oplossing van 2 gr. benzophenon in 20 ccm. abs. alkohol bevond; aldus werd het volgend resultaat verkregen:

TABEL XV.

N°.	In de binnenbuis 2 gr. $(C_6H_5)_2CO$ in 20 cc. abs. alk.	In den mantel eene 1/4 N-benzolische opl. van	Hoeveelheid pinakon in de binnenbuis.		Opmerkingen.
1		— (blanco)	1.34	1.0	
2		benzophenon	0.45	0.34	De benzolische oplossing in den mantel werd steeds lichtgeel gekleurd, welke kleur in het donker weer verdween.
3		o-chloor »	0.53	0.40	
4		p- » »	0.34	0.25	
5		p-methyl »	0.40	0.30	

Er blijken verschillende ketonen lichtstralen, die de benzophenon-activeering bewerken, te absorbeeren, ook, wanneer ze in benzol opgelost zijn.

De reversibele geelkleuring dezer benzolische oplossing maant echter wederom tot voorzichtigheid; het geactiveerde keton kan namelijk met benzol een lichtscherm vormen, waardoor het absorptie-effect grooter is, dan wanneer het keton in alkoholische oplossing aanwezig ware geweest.

In ieder geval komt er een omstandigheid bij, waardoor het verschijnsel ingewikkelder wordt en wij dus voorloopig uit deze laatste experimenten hoogstens het besluit mogen trekken, dat er inderdaad steeds lichtstralen door het éene keton geabsorbeerd worden, die het andere voor het oxydeeren van alkoholen noodig heeft.

De sterkst absorbeerende ketonen schijnen veelal — maar niet immer — den alkohol langzaam of niet te oxydeeren, zoodat wij den indruk verkrijgen, dat er wel steeds een ruime absorptie plaats vindt, maar dat de mogelijkheid van het intreden eener reactie en hare snelheid niet alleen van den alkohol, maar in hooge mate van het keton afhangt.

Het spreekt van zelf, dat de experimenten op dit bijna volkomen onontgonnen terrein slechts een zeer voorloopig karakter kunnen dragen; toch meenen wij met zeer eenvoudige hulpmiddelen en methoden eenige resultaten te hebben bereikt, die voor het inzicht in de photo-chemische reacties van belang zullen blijken.

Wij wenschen ons echter voorloopig van een poging, om de waargenomen verschijnselen te verklaren te onthouden, totdat meer exacte spectrophotometrische gegevens te onzer beschikking zijn.

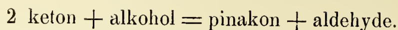
SAMENVATTING.

I Uit aromatische ketonen en alkohol ontstaan in het licht uitsluitend pinakonen; deze laatste zijn dus bij de reductie de eerst af te zonderen produkten. Hydrolen ontstaan bij de reductie der aromatische ketonen steeds secundair (zie Mededeelingen i. d. Versl. **22**, 52 en 981), hetzij uit de pinakonen of uit de primair gevormde halve pinakon-molekulen.

II 1. De lichtreductie der ketonen door alkoholen werd bestudeerd door een reeks buizen van gelijke dimensiën en gevuld met gelijke hoeveelheden vloeistof gelijk te belichten, waardoor bereikt werd, dat de lichthoeveelheid (i . t) voor elk object eener serie-proef gelijk was.

2 De snelheid der pinakon-vorming bleek onafhankelijk te zijn van de concentratie van het benzophenon en evenredig aan de concentratie van den alkohol. Zij voldeed dus aan de vergelijking :

$$\frac{d\,pinakon}{dt} = KL.\ [\text{Alkohol}]$$ en dus aan het reactie-schema:



2 keton + alkohol = pinakon + aldehyde.

3. De temperatuur-coëfficient was gering: 1.06 à 1.11 voor 10°.
4. De snelheid der pinakonvorming is zeer afhankelijk van den alkohol; o.a. werden de methylalkohol, en de allylalkohol veel langzamer geoxydeerd dan andere primaire en secundaire alkoholen.
5. De snelheid der pinakonvorming is zeer afhankelijk van het keton, het benzophenon wordt snel aangegrepen, de meeste tot nog toe onderzochte ketonen minder snel, velen in 't geheel niet.
6. De verhouding dezer snelheden in verschillende alkoholen is constant.
7. Het actieve licht der ketonreductie ligt in het spectrum zeker tusschen 400 en 430 $\mu\mu$. en zeer waarschijnlijk in of bij de stralen 404.7 en 407.8 van de kwik-kwarts-lamp.
8. De verhouding der snelheden der pinakonvorming in het zonlicht en in het kwiklicht is gelijk.
9. Wanneer twee ketonen tegelijkertijd aanwezig zijn absorbeert het éene keton een deel der stralen, die het andere keton noodig heeft; dit blijkt ook, wanneer het licht door eene oplossing van het éene keton op eene van het andere keton valt.

   De storingen zijn, vooral bij de sterk absorbeerende ketonen, sterker, dan te verwachten was.

Delft, October 1914.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt, mede namens Mej. W. C. DE BAAT, eene mededeeling aan: „*Over het quaternaire stelsel*: $KCl - CuCl_2 - BaCl_2 - H_2O$."

In eene vorige verhandeling [1]) hebben wij reeds de evenwichten besproken, die bij 40° en bij 60° in dit stelsel optreden; de uitkomsten der analysen, waarop deze beschouwingen berusten, hebben wij echter tot nog toe niet medegedeeld. Wij zullen thans de uitkomsten dezer analysen mededeelen; de in deze mededeeling aangehaalde punten, kurven, enz. hebben alle betrekking op de twee figuren der vorige verhandeling (l. c.). Wij willen er nog even op wijzen dat fig. 1 de evenwichten bij 40° en fig. 2 de evenwichten bij 60° voorstelt.

[1]) Deze Verslagen (1912) 326.

TABEL I.

Samenstelling der oplossingen in gewichtsprocenten bij 40° (fig. 1. l.c.).

Punt	KCl	$BaCl_2$	$CuCl_2$	H_2O	Vaste phasen
a	0	0	44.67	55.33	$CuCl_2 . 2H_2O$
b	0	3.72	42.72	53.56	$BaCl_2 . 2H_2O + CuCl_2 . 2H_2O$
c	0	28.98	0	71.02	$BaCl_2 . H_2O$
d	23.98	9.15	0	66.87	$BaCl_2 . 2H_2O + KCl$
e	28.63	0	0	71.36	KCl
f	21.53	0	22.85	55.62	$KCl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
g	9.79	0	43.83	46.38	$CuCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
b	0	3.72	42.72	53.56	$BaCl_2 . 2H_2O + CuCl_2 . 2H_2O$
Kurve *bh*	5.52	3.39	42.35	48.74	„
h	9.88	2.99	42.07	45.06	$BaCl_2 . 2H_2O + CuCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
d	23.98	9.15	0	66.87	$BaCl_2 . 2H_2O + KCl$
Kurve *di*	21.46	8.90	8.44	61.20	„
	20.61	7.63	14.31	57.45	„
i	20.61	5.40	20.47	53.52	$BaCl_2 . 2H_2O + KCl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$.
f	21.53	0	22.85	55.62	$KCl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$.
Kurve *fi*	21.31	2.59	22.06	54.04	„
i	20.61	5.40	20.47	53.52	$BaCl_2 . 2H_2O + KCl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$.
g	9.79	0	43.83	46.38	$CuCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
Kurve *gh*	9.94	1.46	43.22	45.38	„
h	9.88	2.99	42.07	45.06	$CuCl_2 . 2H_2O + BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
i	20.61	5.40	20.47	53.52	$BaCl_2 . 2H_2O + KCl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$.
Kurve *ih*	16.44	4.72	27.22	51.62	$BaCl_2 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$.
	11.44	3.66	34.65	50.55	„
h	9.88	2.99	42.07	45.06	$CuCl_2 . 2H_2O + BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$

TABEL II.

Samenstelling der oplossingen in gewichtsprocenten bij 60° (fig. 2 l.c.).

Punt	KCl	$BaCl_2$	$CuCl_2$	H_2O	Vaste phasen
a	0	0	47.42	52.58	$CuCl_2 . 2H_2O$
b	0	6.87	43.57	49.56	$CuCl_2 . 2H_2O + BaCl_2 . 2H_2O$
c	0	31.7	0	68.3	$BaCl_2 . 2H_2O$
d	23.09	14.83	0	62.08	$BaCl_2 . 2H_2O + KCl$
e	31.2	0	0	68.8	KCl
f	26.12	0	26.57	47.31	$KCl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
g	17.13	0	43.45	39.42	$D_{1 \cdot 2 \cdot 2} + D_{1 \cdot 1}$
k	13.67	0	46.40	39.93	$CuCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 1}$
b	0	6.87	43.57	49.56	$CuCl_2 . 2H_2O + BaCl_2 . 2H_2O$
Kurve *bl*	6.32	5.99	43.68	44.01	„
l	12.45	4.93	44.09	38.53	$CuCl_2 . 2H_2O + BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 1}$
d	23.09	14.83	0	62.08	$BaCl_2 . 2H_2O + KCl$
Kurve *di*	23.15	10.01	12.01	54.83	„
i	23.78	5.97	24.61	45.64	$BaCl_2 . 2H_2O + KCl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
f	26.12	0	26.57	47.31	$KCl + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
Kurve *fi*	24.53	3.32	25.46	46.69	„
i	23.78	5.97	24.61	45.64	$KCl + BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
g	17.13	0	43.45	39.42	$D_{1 \cdot 2 \cdot 2} + D_{1 \cdot 1}$
Kurve *gh*	16.50	2.51	42.20	38.79	„
h	15.75	4.75	40.84	38.66	$BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2} + D_{1 \cdot 1}$
k	13.67	0	46.40	39.93	$CuCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 1}$
Kurve *kl*	13.04	2.52	45.24	39.20	„
l	12.45	4.93	44.09	38.53	$CuCl_2 . 2H_2O + BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 1}$
i	23.78	5.97	24.61	45.64	$KCl + BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
Kurve *ih*	19.53	5.40	32.37	42.70	$BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2}$
h	15.75	4.75	40.84	38.66	$BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2} + D_{1 \cdot 1}$
h	15.75	4.75	40.84	38.66	$BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 2 \cdot 2} + D_{1 \cdot 1}$
	14.78	4.83	42.13	38.26	$BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 1}$
l	12.45	4.93	44.09	38.53	$CuCl_2 . 2H_2O + BaCl_2 . 2H_2O + D_{1 \cdot 1}$

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement N°. 37 van de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: P. EHRENFEST en H. KAMERLINGH ONNES. *„Vereenvoudigde afleiding van de formule uit de combinatieleer, welke* PLANCK *aan zijne theorie der straling ten grondslag heeft gelegd."*

Wij hebben op het oog de uitdrukking:

$$C_P^N = \frac{(N-1+P)!}{P!(N-1)!} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

welke aangeeft, op hoeveel verschillende wijzen N monochromatische resonatoren $R_1, R_2, \ldots R_N$ kunnen worden verdeeld over de verschillende trappen van energie, bepaald door de opeenvolgende veelvouden 0, ε, 2ε van een zelfde energie ε, wanneer de resonatoren telkens te zamen het gegeven veelvoud $P\varepsilon$ aan energie moeten bezitten. Twee wijzen ván verdeeling worden daarbij dan, maar ook dan alleen, identiek genoemd, wanneer de 1ste resonator zich bij de eene verdeeling op denzelfden energietrap bevindt als de 1ste resonator bij de andere en evenzoo de 2de, de 3de, de... en de Nde resonator bij beide verdeelingen zich op dezelfde energietrappen bevinden.

Aan de hand van een voorbeeld voeren wij een symbool voor de verdeeling in. Stel $N=4$, $P=7$. Een der mogelijke verdeelingen is dan: De resonator R_1 is op den energietrap 4ε gekomen (R_1 heeft de energie 4ε), R_2 op den trap 2ε, R_3 op den trap 0ε (bezit geen energie), R_4 op den trap ε. Ons symbool zal van links naar rechts gelezen, de energie van R_1, R_2, R_3, R_4 bij deze bijzondere verdeeling aangeven en vóór alles uitdrukken, dat de totale energie 7ε is. Het wordt voor dit geval

$$\| \overset{\varepsilon}{\vdash\!\dashv} \overset{\varepsilon}{\vdash\!\dashv} \overset{\varepsilon}{\vdash\!\dashv} \overset{\varepsilon}{\vdash\!\dashv} \mathrm{O} \overset{\varepsilon}{\vdash\!\dashv} \overset{\varepsilon}{\vdash\!\dashv} \mathrm{O}\mathrm{O} \overset{\varepsilon}{\vdash\!\dashv} \|$$

of ook, eenvoudiger,

$$\| \varepsilon\,\varepsilon\,\varepsilon\,\varepsilon\,\mathrm{O}\,\varepsilon\,\varepsilon\,\mathrm{O}\mathrm{O}\,\varepsilon \|$$

Bij algemeene waarden van N en P bevat het symbool voor de verdeeling P maal het teeken ε en $(N-1)$ maal [1]) het teeken **O**.

---

[1]) Men komt tot het invoeren van deze $(N-1)$ „tusschenschotjes" tusschen de N resonatoren, zoodra men er naar streeft, eene verklaring van het optreden van $(N-1)!$ in den noemer van (A) te verkrijgen (verg. noot 2 p. 790). PLANCK toont aan, dat het gezochte aantal verdeelingen gelijk is aan het aantal van alle „combinaties met herhalingen van N elementen van de klasse P" en beroept zich voor het bewijs, dat dit aantal door de uitdrukking (A) gegeven wordt op de afleidingen, die in de combinatieleer voor het bedoelde geval gegeven worden. In de leerboeken der

Hoeveel *van elkander verschillende* symbolen voor de verdeeling kan men op de door ons bedoelde wijze uit het gegeven aantal ε's en **O**'s vormen? Het antwoord luidt:

$$\frac{(N-1+P)!}{P!(N-1)!} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Bewijs: Beschouw *voorloopig* de $(N-1+P)$ teekens $\varepsilon \ldots \varepsilon$, **O**...**O** als even zoovele te onderscheiden individuen, dan kunnen zij op:

$$(N-1+P)! \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

manieren tusschen][ ][gerangschikt worden. Let er vervolgens op, dat telkens

$$(N-1)!\,P! \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

van deze wijze van rangschikken *hetzelfde* symbool voor de verdeeling geven (en aan elken resonator denzelfden trap toekennen), namelijk al die verschillende wijzen van rangschikking, welke uit elkander door permuteeren der P teekens [1]) ε of der $N-1$ teekens **O** ontstaan. Het aantal der *van elkander verschillende* symbolen voor de verdeeling en dat der gezochte verdeelingen zelf verkrijgt men dus, als men (2) door (3) deelt, q. e. d [2]).

---

combinatieleer vindt men dan de formule (A) afgeleid met behulp van het „overgaan van n op $n+1$", hetgeen — alles tezamen gevat — niet tot eene aanschouwelijke voorstelling van het ontstaan der bewezen eindformule leidt.

[1]) Vergelijk het aanhangsel.

[2]) Opgemerkt zij nog, dat het vraagstuk van de verdeeling van N resonatoren over P energietrappen overeenkomt met het volgende: Op een staaf, waarvan de lengte het veelvoud $P\varepsilon$ van een bepaalde lengte ε is, zijn inkepingen op de afstanden ε, 2ε, enz. van een der uiteinden gemaakt. Bij elk dezer inkepingen, maar ook daar alleen, kan de staaf gebroken worden, de enkele stukken mogen weder in willekeurige aantallen en willekeurige volgorde tot staven aaneengevoegd worden, terwijl aan de zoo verkregen staven geen ander onderscheid zal kunnen worden opgemerkt dan een mogelijk verschil in lengte. Gevraagd op hoeveel wijzen men de staaf over een gegeven aantal, van elkaar als 1ste, 2de, ... Nde te onderscheiden, bakjes kan verdeelen, wanneer in geen der bakjes meer dan één staaf mag komen. Schuift men de bakjes (vierkant gedacht) in eene richting naast elkaar, zoo vormen zij samen als 't ware een langwerpige lade met $N-1$ telkens uit twee wanden gevormde tusschenschotjes, (verg. het voorloopig symbool, waaruit het gegevene verkregen is door er van te abstraheeren dat elk veelvoud van ε telkens één geheel vormt) van welke (dubbele) tusschenschotjes men zich verder voor kan stellen, dat zij onderling verwisseld worden terwijl de bakjes op hun plaats blijven. De mogelijkheid van deze verwisseling is bij het ingevoerde symbool opengelaten. Als beeld van het symbool kan verder dienen een open snoer, waarop tusschen P kralen van een zelfde soort, $N-1$ van een andere soort worden geregen, die de kralen van de eerste soort verdeelen in een eerste, tweede, ... Nde groep.

AANHANGSEL.

De tegenstelling tusschen de hypothese der energietrappen van PLANCK *en de hypothese der energiequanta van* EINSTEIN.

De permutatie der teekens ε is een zuiver formeele kunstgreep, juist zoo als de permutatie der teekens 0 dit is. Herhaaldelijk heeft men aan den analogen, evenzeer formeelen kunstgreep, waarvan PLANCK zich bedient: verdeeling van P „energie-elementen" over de N resonatoren, door *misverstand* eene physische interpretatie gegeven, die absoluut in strijd is met de stralingsformule van PLANCK en die zou leiden tot de stralingsformule van WIEN.

Men identificeerde daarbij namelijk de „energie-elementen" van PLANCK bijna geheel en al met de „lichtquanta" van EINSTEIN en zeide dienovereenkomstig: het verschil tusschen PLANCK en EINSTEIN bestaat daarin, dat de laatste ook in de ledige ruimte het bestaan van onafhankelijke energiequanta aanneemt, de eerste echter alleen in het inwendige van de materie, in de resonatoren. Op de dwaling, die aan deze opvatting ten grondslag ligt, is meerdere malen gewezen.[1] Bij EINSTEIN komen werkelijk voor P gelijksoortige, *vrij van elkander bestaande*, quanta. Hij behandelt b.v. het geval, dat zij zich irreversibel uit een ruimte van N_1 cm³ over een grootere ruimte van N_2 cm³ verspreiden en berekent volgens de entropieformule van BOLTZMAN: $S = k \log W$, dat dit een entropievermeerdering:

$$S - S_0 = k \log \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^P \quad \ldots \ldots \ldots \quad (\alpha)$$

oplevert;[2]

dus dezelfde entropievermeerdering, als bij de overeenkomstige niet omkeerbare verspreiding van P gelijksoortige, onafhankelijke gasmoleculen, want het aantal wijzen, waarop men P quanta eerst over N_1, dan over N_2 cel'en in de ruimte verdeelen kan, verhoudt zich als:

$$N_1^P : N_2^P \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (\beta)$$

Wanneer het er ook bij PLANCK om ging P vrij van elkander bestaande ε over N resonatoren te verdeelen, dan moest ook hier bij den overgang van N_1 tot N_2 resonatoren het aantal der mogelijke verdeelingswijzen in de verhouding (β) toenemen en dienovereenkomstig de entropie volgens vergelijking (α). Nu weet men echter, dat PLANCK tot de geheel andere formule

$$\frac{(N_1 - 1 + P)!}{(N_1 - 1)!\, P!} : \frac{(N_2 - 1 + P)!}{(N_2 - 1)!\, P!} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (\gamma)$$

komt (die slechts voor zeer groote waarden van P bij benadering met (β) samenvalt) en tot een overeenkomstige afhankelijkheid der entropie van N. Hoe kan men dit verklaren. Eenvoudig als volgt: Bij PLANCK gaat het niet om werkelijk vrij van elkander bestaande quanta ε, de oplossing der veelvouden van ε waarop het bij hem aankomt in afzonderlijke ε en de invoering van deze afzonderlijke ε moet men cum grano salis nemen; zij is juist zulk een formeele kunstgreep als onze permutatie der teekens ε of 0. Het ware *object van het tellen* blijft het aantal van alle van elkander verschillende verdeelingen van N resonatoren over de energietrappen $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \ldots$ bij gegeven totaalenergie $P\varepsilon$. Is b.v. $P = 3$, $N = 2$,

[1] P. EHRENFEST, Ann. d. Phys. **36**, 91, 1911, G. KRUTKOW, Physik. Zschr. **15**, 133, 363, 1914.

[2] A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905.

dan moet EINSTEIN $2^3 = 8$ manieren onderscheiden, waarop de drie (gelijksoortige) lichtquanta A, B, C over de cellen der ruimte 1,2 kunnen worden verdeeld:

	A	B	C
I	1	1	1
II	1	1	2
III	1	2	1
IV	1	2	2
V	2	1	1
VI	2	1	2
VII	2	2	1
VIII	2	2	2

PLANCK daarentegen moet de drie verdeelingswijzen II, III, V slechts als een enkele tellen, want alle drie drukken uit, dat de resonator R_1 op de energietrap 2ε is gebracht, R_2 op ε; evenzoo heeft hij de verdeeling IV, VI, VII als een enkele te tellen; R_1 heeft de hoeveelheid ε, R_2 2ε. Neemt men nog I (R_1 heeft de hoeveelheid 3ε, R^2 0ε) en II (R_1 heeft 0ε, R_2 3ε) erbij, dan krijgt men in het geheel werkelijk

$$\frac{(N-1+P)!}{(N-1)!\,P!} = \frac{(2-1+3)!}{(2-1)!\,3!} = 4.$$

verschillende verdeelingswijzen der resonatoren R_1, R_2 over de energietrappen.

Wij kunnen het aangevoerde te zamen vatten als volgt: De opvatting van EINSTEIN leidt noodzakelijk tot de formule ($\varkappa$) voor de entropie en daardoor noodzakelijk tot de stralingsformule van WIEN en niet tot die van PLANCK. *De formeele kunstgreep van* PLANCK (verdeeling van P energie-elementen ε over de N resonatoren) *mag niet in den zin van* EINSTEIN's *lichtquanta worden geïnterpreteerd.*

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 143 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden W. H. KEESOM en H. KAMERLINGH ONNES: „*De soortelijke warmte bij lage temperaturen.* I. *Metingen betreffende de soortelijke warmte van lood tusschen* 14° *en* 80° K. *en van koper tusschen* 15° *en* 22° K."

§ 1. *Inleiding.* Reeds spoedig nadat de methoden om over baden van nauwkeurig bekende en gedurende langen tijd standvastig te houden temperaturen tusschen het kookpunt en het smeltpunt van waterstof in het cryogeen laboratorium te Leiden uitgewerkt [1]) waren,

[1]) Zie in het bijzonder H. KAMERLINGH ONNES Leiden Comm. N°. 94 (Zitt. Versl. Juni 1906) en H. KAMERLINGH ONNES, C. BRAAK en J. CLAY Leiden Comm. N°. 101a (Zitt Versl. Nov. 1907).

werd aldaar een aanvang gemaakt met eene reeks onderzoekingen over de calorimetrie bij zeer lage temperaturen. Op het belang van deze onderzoekingen was in 't bijzonder de aandacht gevestigd door de metingen van DEWAR betreffende de gemiddelde specifieke warmte van verschillende stoffen tusschen de temperatuur van vloeibare lucht en het kookpunt van waterstof[1]). Voortzetting van zijne proeven in het bovengenoemde nog lagere temperatuurgebied scheen zeer gewenscht[2]). Als bij DEWAR werd de reeks van onderzoekingen in deze richting ingezet door bepalingen over de verdampingswarmte van waterstof. Wat de eerste uitkomsten daarvan betreft kon op het Natuur- en Geneeskundig Congres te Groningen (1911) reeds een bericht worden gegeven[3]). Een onderzoek betreffende de specifieke warmte van lood, waarna andere metalen zouden volgen, bij waterstoftemperaturen, van belang ook met het oog op de theorie van EINSTEIN en eveneens met betrekking[4]) tot het theorema van NERNST, werd toen aangekondigd.

Inmiddels is in het laboratorium van NERNST door hem zelf en door zijne medewerkers[5]) eene hoogst belangrijke reeks van onderzoekingen betreffende de specifieke warmte verricht. In het bijzonder zijn die betreffende vaste stoffen bij lage temperaturen, die reeds tot bij temperaturen van vloeibare lucht kokende onder verminderden druk waren verricht, tot de temperaturen, die met vloeibare waterstof verkregen kunnen worden, voortgezet. Anderzijds zijn door KAMERLINGH ONNES en HOLST[6]) reeds voorloopige metingen van de s.w. van kwik bij helium-temperatuur gedaan. Bij de genoemde onderzoekingen zijn reeds een groot aantal zeer waardevolle gegevens verkregen, die in het bijzonder reeds gediend hebben tot toetsing van de theorieën

1) J. DEWAR, Proc. Roy. Inst. March 25, 1904, Proc. Roy. Soc. A 76 (1905) p. 325, later uitvoeriger tusschen het kookpunt van N_2 en dat van H_2: Proc. Roy. Soc. A. 89. (1913) p. 158.

2) Hierop werd gewezen bij gelegenheid van het Ie Intern. Koudecongres te Parijs 1908. H. KAMERLINGH ONNES La liquéfaction etc. Note I. Sur les expériences à faire aux températures très basses. Leiden Comm. Suppl. N⁰. 21*a* p. 29.

3) W. H. KEESOM. De verdampingswarmte van waterstof. Handel. 13de Ned. Nat. en Geneesk. Congres, April 1911, p. 181. Opgenomen als Leiden Comm. N⁰. 137*e*.

4) Verg. ook KAMERLINGH ONNES. Berichten II Int. Koudecongres Weenen 1910 (Comm. Leiden Suppl. N⁰. 21*b* p. 42).

5) Voor de literatuur zij verwezen naar Leiden. Comm. Suppl. N⁰. 23 „Die Zustandsgleichung" Math. Encycl. V. 10 Noot 838. Daarna A. EUCKEN en F. SCHWERS. Verh. d. D phys. Ges. 15 (1913) p. 578, W. NERNST en F. SCHWERS. Berlin Akad. Sitz. Ber. 1914 p. 355. R. EWALD Ann. d. Phys. (4) 44 (1914) p. 1213.

6) H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST. Meded N⁰. 142*c* (Sept. '14).

van DEBIJE[1]) en van BORN en v. KÁRMÁN[2]). Ook is de methode, die wij gevolgd hebben in hoofdzaak die, welke door NERNST en EUCKEN is uitgewerkt. Desalniettemin bleef ons de voortzetting van ons programma gewenscht schijnen. Eerst, toen de onderzoekingen van NERNST de specifieke warmte tot in het gebied der waterstoftemperaturen hadden gevolgd, omdat slechts enkele van zijne waarnemingen dit gebied betraden en de nauwkeurigheid van deze bij NERNST zelf twijfel overliet. En later, toen er ook tusschen het kookpunt en het smeltpunt van waterstof meer nauwkeurige bepalingen in zijn laboratorium verricht waren [3]), omdat voor het onderzoek der vragen, waarom het hier thans gaat juist een hooge graad van zekerheid gewenscht is.

In dit opzicht was het een voordeel, 1°. dat in het bijzonder door het onderzoek van KAMERLINGH ONNES en HOLST [4]) betreffende de schalen van den H_2 en den He thermometer met constant volume een nauwkeuriger vastgelegde temperatuurschaal kon worden ten grondslag gelegd [5]); 2°. dat de beschikking over de te Leiden gebruikelijke cryostaten ook in andere opzichten toelieten de metingen onder gunstigere omstandigheden te verrichten. Inderdaad is bij de metingen, over welke in deze mededeeling bericht zal worden gegeven, reeds eene nauwkeurigheid van 2 °/₀ bij waterstoftemperaturen bereikt, terwijl er reden is te verwachten dat bij volgende metingen de nauwkeurigheid nog aanmerkelijk verhoogd kan worden.

§ 2. *Methode. Apparaten.* Wij volgden met eenige wijzigingen de voor lage temperaturen zeer geschikt gebleken methode, die in het bijzonder door NERNST en EUCKEN is uitgewerkt, en waarbij aan

---

1) P. DEBIJE. Ann. d. Phys. (4) 39 (1912), p. 789. W. NERNST en F. A. LINDEMANN Berlin Akad. Sitz. Ber. 1912, p. 1160. Vergel. ook W. NERNST, Vorträge Wolfskehl, congres Göttingen 1913, p. 61.

2) M. BORN en TH. v. KÁRMÁN. Physik. ZS. 13 (1912), p. 297 ; 14 (1913), p. 15, 65. H. THIRRING, Physik. ZS. 14 (1913), p. 867; 15 (1914), p. 180. Vergel. ook M. BORN, Ann. d. Phys. (4) 44 (1914), p. 605.

3) Een deel der waarnemingen was toen de uitkomsten van EUCKEN en SCHWERS gepubliceerd werden (zie § 5) reeds verricht. De voltooiïng zelfs van het beperkte deel van het programma, dat deze mededeeling bevat, is, o.a. door het streven om tot zeer betrouwbare waarden te komen, zeer vertraagd.

4) H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST. Meded. No. 141*a* (Mei 1914).

5) De temperatuurschaal van NERNST, evenals die van EUCKEN en SCHWERS en van NERNST en SCHWERS berusten in hoofdzaak op de oudere calibratie van den thermometer Pt_I door KAMERLINGH ONNES, BRAAK en CLAY, die door de nieuwere van KAMERLINGH ONNES en HOLST vervangen moet worden. Zie verder § 3.

een blok van het te onderzoeken metaal, voorzien van draden tot verwarming en temperatuurmeting, in een zoo volledig mogelijk vacuum opgehangen, electrisch eene gemeten hoeveelheid warmte wordt toegevoerd, en de daardoor veroorzaakte temperatuurverhooging wordt gemeten.

Fig. 1 stelt den cryostaat met den calorimeter voor. Ten einde nog binnendringende warmtestralen (de vacuumglazen zijn met open-

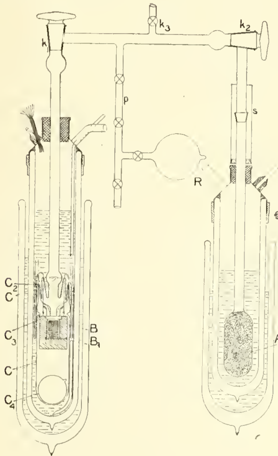


Fig. 1.

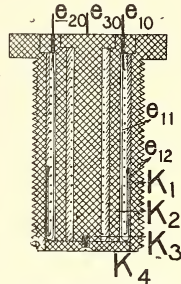


Fig. 2.

lating van eene spleet verzilverd) af te weren, is het calorimeterglas C aan de buitenzijde geheel verzilverd tot enkele mM. beneden de insmeltplaatsen der platinadraden. Bovendien houdt het plaatje C_1, dat door een platinadraad warmtegeleidend met het bad in verbinding staat, warmtestraling van boven tegen.

In het blok B van het te onderzoeken metaal is eene ruimte uitgedraaid, waarin de kern K met schroefdraad stijf past. Deze kern bevat de voor verwarming en de voor temperatuurmeting dienende draden; is deze laatste eenmaal gecalibreerd en de warmtecapaciteit van de kern afzonderlijk gemeten, dan kan deze achtereenvolgens dienen bij de meting der s.w. van alle in passende blokken te brengen metalen, en bij gebruik van een geschikt vat ook voor die van andere stoffen. Zij bestaat (Fig. 2) uit een massieven cylinder K_3, en twee mantels K_2 en K_1, alle van koper, boven met platte, nauw in elkaar passende kragen voorzien, benevens een koperen plaatje

K_4, dat nog door een koperen schroef met K_3 verbonden is. Om K_3 is een gouddraad bifilair gewikkeld; voor isolatie en tevens voor warmtegeleiding dienden emaillak en dun papier; de buiten de kern uitstekende electroden $e_{10}, .. e_{40}$, stevige platinadraden, die geïsoleerd door de kraag gevoerd werden, zijn beneden tot bandjes e_{11} . . . uitgewalst, die een paar centimeters langer zijn dan de cylinder; aan de uiteinden werd de gouddraad met goud vastgesoldeerd, waarna het bandje werd omgebogen (e_{12} . . .) en geïsoleerd tegen het overige gedeelte bevestigd. De binnen K_2 overblijvende ruimte werd verder opgevuld met het in de tandtechniek gebruikelijke *Cu-Sn*-amalgaam. Op gelijke wijze werd een constantaandraad om K_2 gewikkeld en tusschen K_2 en K_1 opgesloten. Daarna werd het geheel door het plaatje K_4 beneden afgesloten, en de verschillende deelen met Wood-metaal nog zooveel mogelijk vereenigd. Met een isolatiemeter werd geconstateerd, dat de isolatie ruim voldoende was.

Het blok B hangt door middel van twee glazen oogjes aan twee platinadraden; deze dienen tevens tot toevoering van den verwarmingsstroom, waartoe zij door platinadraden (0,2 mm.) met de electroden van den constantaandraad verbonden zijn. Eenvoudigheidshalve zijn de draden, die bij het meten van de spanning tusschen de electroden e_{10}, e_{20} van den constantaandraad dienen, buiten het calorimeterglas, dicht bij de insmeltplaatsen, aangebracht. De weerstand tusschen deze plaatsen en de uiteinden van den constantaandraad komt tegenover den weerstand van dezen (140 Ω) niet in aanmerking. Voor den *Au*-draad, die als thermometer dienst doet, zijn spannings- zoowel als stroomdraden (binnen het calorimeterglas 0.1 mm. *Pt* met zijde geïsoleerd) tot aan de electroden naar binnen geleid.

De kranen k_1 en k_2 zijn met wijde boringen voorzien, k_3 leidt naar de GAEDE kwik-pomp, die bij het uitpompen van de kool en het voorpompen vóór de metingen dienst doet, en naar een Mc.-Leod toestel R is een reservoir dat met H_2 gevuld wordt; hiervan wordt met behulp van de pipet p eene afgepaste hoeveelheid in het calorimeterglas toegelaten als het noodig is het blok in warmtegeleidende verbinding met het bad te brengen.

De koolbuis A, van geglazuurd ondoorzichtig kwarts, werd, met kokosnootkool gevuld, vóór elke reeks metingen ter plaatse bij 600° C. voldoende lang uitgepompt, en onder de metingen met vloeibare waterstof koud gehouden.

Ten einde de warmtewisseling van het metaalblok met het bad door middel van de toeleidingsdraden te verminderen, werd bij de metingen het bad dat den calorimeter omgeeft, zooveel mogelijk gebracht op de temperatuur waarbij de meting zou geschieden. De

temperatuurgang vóór en hoogstens enkele tientallen van seconden na de verwarming was in den regel zeer gering, zoo niet onbeduidend. Ter toelichting is in Fig. 3 en 4 de gang van den galvano-

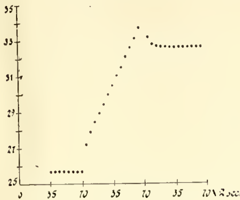


Fig. 3.

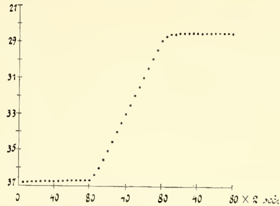


Fig. 4.

meter, die de temperatuur aanwijst, tijdens een tweetal metingen voorgesteld, resp. voor eene meting van de s.w. van lood (Fig. 3) en van koper (Fig. 4). De temperatuurverhooging bedroeg in beide gevallen ongeveer 1 graad. Bij de meting met lood blijkt tijdens de verwarming de temperatuur van de kern ongeveer $^1/_6$ graad boven die van het loodblok gestegen te zijn, bij de meting met koper, waarbij de warmtetoevoer per sec. wegens de kleinere warmtecapaciteit kleiner gekozen is, is het overeenkomstige temperatuurverschil niet merkbaar. Correcties wegens de warmtewisseling met het bad werden (zoo noodig) aangebracht.

De warmtetoevoer. De schakeling tot het zenden van een stroom van gemeten intensiteit en spanning gedurende een afgepasten tijd door den constantaan-stook-draad is tegelijk met de schakeling[1]) voor de meting van den weerstand van den goud-thermometerdraad in fig. 5 aangegeven. Stroomsterkte en spanning werden afgelezen op

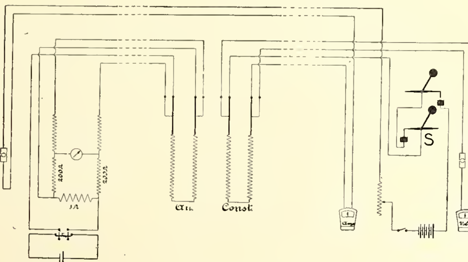


Fig. 5.

[1]) Hierbij zijn in de figuur regelweerstand en milli-ampèremeter tusschen accumulator en commutator weggelaten.

nauwkeurige WESTON-millivolt- en voltmeters. Deze werden herhaaldelijk voor de gebruikte meetgebieden gecalibreerd met behulp van een standaard-element van de WESTON-Cy., normaalweerstanden en een thermokrachtvrije compensatietoestel met hulpapparaat volgens DIESSELHORST, alle geijkt door de *PTR*. Tot het afpassen van den tijd diende de in- en uitschakelaar *S*. In fig. 6 is de inrichting [1]

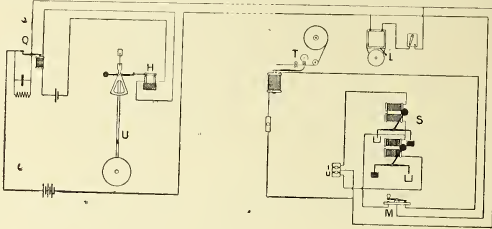


Fig. 6.

tot het afpassen en registreeren van den tijd in haar geheel voorgesteld. De klok *U* met secundeslinger, voorzien van eene HOHWÜ-registreer-inrichting *H*, sluit resp. onderbreekt bij het passeeren van den evenwichtsstand een stroom, die het relais *Q* bedient. Dit sluit resp. onderbreekt een stroom, waardoor de bel *L* om de twee seconden een slag geeft, terwijl dit met den Morsesleutel *M* in den ruststand door het telegraaftoestel *T* geregistreerd wordt. Wordt, terwijl door een stop in *i* contact is gemaakt, *M* neergedrukt op een oogenblik dat er geen stroom loopt (kenbaar aan den stand van den klepel), dan zal bij de eerstvolgende sluiting van den stroom door het relais het juk j_i van den inschakelaar S_i (zie fig. 7) worden losgelaten, de platinadraad p_{i_2} in het kwik vallen, en de stookstroom door den constantaandraad gesloten worden. [2]) Het uitschakelen geschiedt op dezelfde wijze

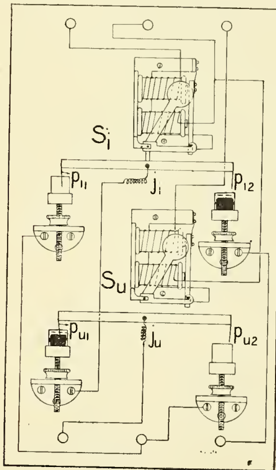


Fig. 7.

[1]) Deze inrichting werd reeds gebruikt bij het bepalen van de verdampingswarmte van waterstof, zie Comm. N°. 137*e*.

[2]) De afstanden van de punten van p_{i_2} en p_{u_1} (fig. 7) boven, resp. onder de

door S_u, nadat de contactstop van *i* naar *u* is overgeplaatst. De tijdstippen van in- en uitschakelen worden door T (fig. 6) geregistreerd door het ontbreken van de betreffende streep op de papierstrook.

Eene nauwkeurigheid tot op $^1/_{10}$ sec. wordt door deze inrichting zeker bereikt.

De temperatuurmeting. Over de schaal van den *Au*-weerstandsthermometer handelt § 3. In fig. 6 is tevens de THOMSON-brugschakeling voor de weerstandsmeting aangegeven. Als galvanometer diende eene van DIESSELHORST met insteltijd van circa 2 sec. Vóór eene calorimetrische proef werd de weerstand gemeten, en de uitslag van den galvanometer bij eene bepaalde verandering van de verhouding der takken in de THOMSON-brug, de „gevoeligheid", bepaald. Dan werd bij eene bepaalde takkenverhouding gedurende de proef de gang van den galvanometer gevolgd (fig. 3 en 4) en na de meting de weerstands- en de gevoeligheidsmeting herhaald. Gemeten werd met een stroomsterkte 5 mA. De verwarmingsstroom bedroeg voor het lood 30 à 50, voor het koper 12 à 27 mA. Gezien de verhouding tusschen de weerstanden van thermometer- en van verwarmingsdraad komt de warmteontwikkeling bij de temperatuurmeting niet in aanmerking.

Wij betuigen gaarne onzen hartelijken dank aan de Heeren G. HOLST en P. G. CATH voor de hulp ons verleend door deze temperatuurmetingen op zich te nemen.

Rekening moest gehouden worden met de omstandigheid, dat de reductiefactor, die de verhouding aangeeft van den galvanometerstroom in de THOMSON-brug tot het verschil tusschen den gemeten weerstand en den weerstand die geen uitslag zou geven, afhangt van den weerstand in de veranderlijke takken van de brug; de daarvoor noodige correctie werd steeds aangebracht.

§ 3. *De weerstandsthermometer.* Als weerstandsthermometer werd een *Au*-draad gekozen, daar deze voor interpolatie in het gebied der metingen (14—90° K.) beter geschikt is dan platina [1]), en anderzijds de aanwijzingen van den *Au*-thermometer bij eene passende voorbehandeling (gloeien vóór het wikkelen, hierna eenige malen in vloeibare H_2 afkoelen en weer op kamertemperatuur laten komen)

respectievelijke kwikoppervlakte (bedekt met paraffineolie o.a. tot het onderdrukken van de openingsvonk) zijn klein en, door verstellen van de kwikbakjes onderling gelijk gemaakt, terwijl de valsnelheid der beide jukken j_i en j_u eveneens zooveel mogelijk onderling gelijk gemaakt is. De twee andere bakjes (zie p_{i_1} en p_{u_2}) kunnen dienen om het apparaat als omschakelaar te laten functionneeren (bv. als een zelfde draad als stook- en als thermometer-draad dient); zij waren bij deze proeven niet met kwik gevuld.

[1]) H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST. Meded. N⁰. 142*a* (Juni 1914).

constant zijn. Vóór elke serie metingen werd bij het kookpunt van H_2 gecontroleerd of de weerstand van den draad onveranderd gebleven was.

De *Au*-thermometer werd in het gebied van de vloeibare waterstof gecalibreerd met behulp van een H_2-dampspanningstoestelletje als voor Meded. N°. 137*d* werd gebruikt. De temperaturen werden afgeleid uit formule (1) aldaar. Aldus is de schaal van den *Au*-thermometer tot die van $Pt_{I'}$, die door het onderzoek van KAMERLINGH ONNES en HOLST (Meded. N°. 141*a*) opnieuw nauwkeurig is vastgelegd, teruggebracht. In het gebied van vloeibare zuurstof geschiedde dit door middel van hulpthermometers van *Pt* en van *Au*, die direct met $Pt_{I'}$ zijn vergeleken.

De gegevens voor den *Au*-thermometer Au_{c_1}[1]), die bij de metingen van Mei-Juni 1913 (tabel IV) is gebruikt, zijn reeds opgenomen in Meded. N°. 142*a* § 4*e*. Tabel I bevat de gegevens voor den in Juni-Juli 1914 gebruikten *Au*-thermometer Au_{c_3}.

TABEL I.

T	Weerstand van Au_{c_3} [2])			Weerstand van constantaan $Const._{c_3}$
		$W-R_I$	$W-R_{II}$	
14.16°K.	0.6148	0.00	0.00	136.621
15.79	6286	— 10	+ 1	918
17.00	6419	— 14	0	137.138
17.96	6542	— 14	0	312
19.35	6749	— 8	0	565
20.31	6911	0	0	743
20.48	6946	— 05	— 3	776
68.22	2.6093			143.388
78.28	3.0917			144.000
90.27	3.6549			656

Tevens deelen we in tabel II nog mede de calibratiegegevens van een *Au*-thermometer Au_{c_2}, die bij metingen betreffende de s.w. van *Al* is defect geraakt.

Naar aanleiding van de opmerking van ZERNIKE in eene in dit

[1]) Draad van 0.05 mm. van HERAEUS.

[2]) Draad van 0.1 mm. Jan. 1914 door HERAEUS geleverd.

TABEL II.

Weerstand van Au_{c_2} [1])				
N°.	T	Weerstand	$W-R_I$	
	In vloeib. H_2 met dampspanningstoestel			
9 Dec. '13 II	14.25	0.077315	0.00	
III	14.95	7831	— 3	
IV	16.02	8019	— 9	
V	17.05	8232	— 12	
VI	18.01	8461	— 11	
8 Dec. I	18.04	8466	— 95	
9 » VIIa	19.36	8838	— 5	veel vloeist. } in dampspann.-toestel
b	19.365	88395	— 55	weinig „ } in dampspann.-toestel
VIII	20.36	9165	0	
	in vloeib. O_2 met $Pt_{I'}$			
16 Dec. IV	59.00	0.4392		
III	77.84	6552		
15 » II	86.41	7517		
16 » II	86.43	7519		
15 » I	90.20	7941		
16 » I	90.30	7962		

verslag opgenomen verhandeling dat de weerstand van Au_{c_1} (Meded. N°. 142a § 4e) in het gebied der waterstoftemperaturen vrij nauwkeurig door eene formule

$$W = a + b\,T^4 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

kan worden voorgesteld, zijn in tabellen I en II onder $W-R_I$ opgenomen de afwijkingen tusschen de waargenomen temperaturen en de temperaturen berekend uit de weerstanden met de formules:

$$W = 0.5912 + 5.871.10^{-7}\,.\,T^4 \qquad (Au_{c_3}) \quad .\ . \quad (2a)$$

$$W = 0.07279 + 1.0974\,.\,10^{-7}\,.\,T^4 \qquad (Au_{c_2}) \quad .\ . \quad (2b)$$

In fig. 8 zijn behalve die afwijkingen (aangeduid door vierkantjes resp. driehoekjes) ook opgenomen die van Au_{c_1} (aangeduid door cirkeltjes), waarbij T werd berekend uit

[1]) Draad van 0.1 m.m van HERAEUS.

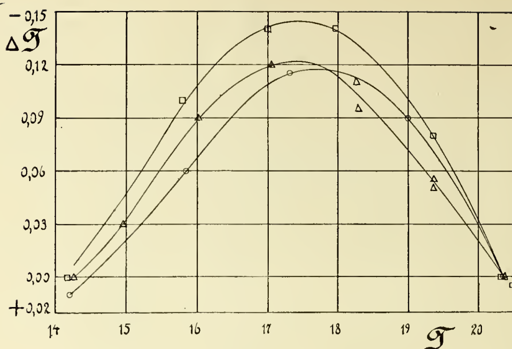


Fig. 8.

$$W = 0.2691 + 5.425 \,.\, 10^{-7}\, T^{4} \qquad (Au_{c_1}) \;.\;.\;.\; (2c)$$

Die afwijkingen zijn inderdaad niet groot (maximaal ruim 0.1 graad), maar toch belangrijk grooter dan de onzekerheid der metingen. Zij zijn over het algemeen genomen grooter naarmate de onzuiverheid van den draad $\left(\text{te beoordeelen aan de verhouding } \frac{a}{b}\right)$ toeneemt. Die toename der afwijkingen met grooter wordende onzuiverheid schijnt echter niet sterk genoeg om te mogen verwachten, dat bij zuiver goud de evenredigheid van den weerstand met T^4 binnen de grenzen van nauwkeurigheid der waarneming reeds in het waterstofgebied geheel vervuld zou zijn. In de meer algemeene interpolatie-formule van ZERNIKE zal dit zijne uitdrukking daarin vinden, dat reeds in dit gebied de coëfficienten van het polynoom in den noemer hun invloed doen gevoelen. De betrekking van GRÜNEISEN $W \sim C_p T$ brengt dit in verband met de afwijking die de specifieke warmte van goud in dit gebied reeds van de T^3-wet vertoont [1]).

In tabel I zijn onder $W - R_{II}$ nog opgenomen de afwijkingen tusschen de waargenomen temperatuur en die berekend volgens de formule:

$$W = 0.6879 - 0.01741\, T + 0.000865\, T^2. \qquad (Au_{c_3}) \quad . \; (3)$$

Practisch geeft deze formule den weerstand van Au_{c_3} in dit gebied juist weer, zoodat in het waterstofgebied dW/dT lineair van T

[1]) 8% bij 20° K. als men volgens DEBIJE voor $Au\ \theta = 166$ aanneemt.

afhangt. Buiten dit gebied zou de formule echter tot geheel onjuiste waarden leiden [1]).

Voor de berekening van de uitkomsten der calorimetrische bepalingen waarover deze mededeeling handelt, werd van grafische interpolatie gebruik gemaakt: voor het waterstofgebied werden op voldoende schaal voorstellingen van W en $\Delta W/\Delta T$ naar de waarnemingsgetallen gemaakt. Ten behoeve van de hoogere temperaturen werden T en dW/dT ontleend aan grafische voorstellingen voor het geheele gebied der calibratie; daarbij werd eerst de W-kromme geteekend, en aan deze voor een aantal punten in het gebied tusschen waterstof- en zuurstoftemperaturen waarden van dW/dT ontleend, die dan in de dW/dT-figuur grafisch vereffend werden.

Tegelijk met den *Au*-draad werd tevens telkens de voor de verwarming dienende constantaandraad nauwkeurig gecalibreerd, opdat deze tegelijk als thermometer zou kunnen dienen in het geval dat de *Au*-draad defect mocht raken. De betreffende gegevens vindt men in Meded N°. 142*a* § 4*d* en in deze meded. tabel I.

§ 4. *Warmtecapaciteit van de kern.* Deze werd afzonderlijk gemeten op dezelfde wijze als in de vorige §§ voor het blok van het te onderzoeken metaal met de kern is beschreven. We deelen slechts mede de uitkomsten der metingen voor de kern K_{III} die voor de metingen van Juni/Juli 1914 diende (tabel III).

---

[1]) Wij onderzochten nog of de weerstanden van Au_{c_3} en Au_{c_1} (waarvan de eerstgenoemde in emmaillak, de laatstgenoemde in paraffine opgesloten was) op elkander om te rekenen zijn, hetzij met de lineaire betrekking, die volgens Nernst, hetzij met de quadratische, die volgens Henning tusschen de bij eenzelfde temperatuur behoorende waarden van de weerstanden dier draden bestaat, doch vonden dat beide genoemde betrekkingen in het gebied van 14° tot 90° K. afwijkingen van verscheidene tienden van een graad tusschen berekening en waarneming geven. Tot eenzelfde resultaat wat betreft den regel van Nernst kwam kortelings H Schimank, Ann. d. Phys. (4) 45 (1914), p. 706. Aangaande het door dezen p. 727 l.c. geconstateerde buitengewone verschil tusschen waarneming en berekening betreffende $Au_{I'I}$ zij verwezen naar het in Suppl. N°. 19 (Mei 1908) opgegeven erratum: in Comm. N°. 99*c* p 22 tabel I kolom $Au_{I'I}$ leze men 0.25234 i. pl. v. 0 16822.

TABEL III.

Warmtecapaciteit van de kern K_{III}			
No.	Gemiddelde temperatuur	Temperatuur-verhooging	Warmtecapaciteit in joules / graad
10 Juni II	14.61° K.	0.763	0.727
III	15.28	1.123	0.785
IV	16.19	0.992	0.887
V	17.37	1.149	1.019
VI	18.28^5	0.964	1.155
VII	19.11^5	0.867	1.288
I	20.10^5	1.288	1.530
VIII	20.16	1.048	1.406
IX	21.13	0.938	1.565
X* [1])	28.37^5	0.979	2.99
XI*	29.00	0.927	3.17
XII	36.40	0.675	5.04
XIII*	46.32	0.509	8.19
13 Juni II*	61.87	0.503	12.91
III*	62.16	0.490	13.22
IV	70.33	0.429	15.39
V	70.74^5	0.417	15.58
I*	80.36	0.346	18.74
14 Juni I	80.51^5	0.318	17.87
II	80.88	0.356	18.56

§ 5. *Lood.* Met lood („KAHLBAUM") zijn 3 reeksen van metingen verricht. De uitkomsten der twee eerste (1913) zijn vereenigd in

[1]) Bij de met een * aangewezen metingen is bij de berekening van de temperatuurverhooging niet uitgegaan van de direct vóór en na die metingen uitgevoerde gevoeligheidsbepalingen (§ 2), daar bij deze nog niet opgehelderde onregelmatigheden zich bleken te hebben voorgedaan, maar van eene gemiddelde gevoeligheid, die voor de rij van elkaar opvolgende metingen, waartoe de genoemde metingen behooren, werd afgeleid. Afgezien van de zooeven genoemde onregelmatigheden verschillen de individueele gevoeligheidsbepalingen bij eene metingsreeks als regel 2 à 4 (in een enkel ongunstig geval 6) %.

tabel IV, die van de laatste (1914) in tabel V. Gewicht van het loodblok: bij de metingen van tabel IV: 715,6 gram, bij die van tabel V (hetzelfde blok na verwijdering van eene laag aan de oppervlakte) 709.7 gram.

TABEL IV.

Atoomwarmte van lood.

No.		Gemidd. temperatuur	Temp.-verhooging	Warmte-capaciteit blok + kern in Joules/graad	id. kern	Atoomwarmte in cal.$_{15}$ $C_p = C_v$
16 Mei '13	II	14.96° K.	0.66	23.79	0.28	1.62
	III	15.86	0.73^5	27.27	0.33	1.86
	IV	16.62^5	0.67	29.75	0.37	2.03
	V	17.38	0.81	31.37	0.42	2.14
	VI	18.19	0.73^5	33.85	0.49	2.30
	VII	15.98	0.84^5	35.46	0.58	2.41
	VIII	19.81	0.80^5	37.20	0.69	2.52
5 Juni '13	I	15.00	0.73^5	24.73	0.29	1.69
	II	15.71	0.79^5	27.11	0.32	1.85
	III	16.43	0.71	30.37	0.36	2.07
	IV	17.22	0.84	31.58	0.41	2.15
	V	18.16	0.78	34.73	0.49	2.36
	VI	19.10	0.95	36.68	0.59	2.49
	VII	20.10^5	0.95	36.78	0.74	2.49

De metingen van 1914 zijn nauwkeuriger te achten dan die van 1913. Niettemin zijn ook deze medegedeeld, wijl zij de uit eerstgenoemde te trekken conclusies bevestigen.

C_v is uit C_p afgeleid met behulp van de betrekking volgens NERNST[1] voor lood:

$$C_p - C_v = 3{,}2 \, . \, 10^{-5} \, T \, C_p^2 .$$

In fig. 9 is C_v volgens de waarnemingen van 1914 voorgesteld; fig. 10 geeft eene voorstelling voor het gebied der waterstoftemperaturen alleen, waarbij ook de waarnemingen van 1913 (△△ en ▽▽) zijn opgenomen.

[1]) W. NERNST. Ann. d. Phys. (4) 36 (1914), p. 426.

TABEL V.

Atoomwarmte van lood.						
No.	Gemidd. temperatuur	Temp.-verhooging	Warmte-capaciteit loodblok + kern in Joules / graad	Atoomwarmte in $cal._{15}$		θ
				C_p	C_v	
23 Juni '14 XIV	14.19° K.	1.106	23.08	1.56	1.56	85.7
III	15.31[5]	0.927	26.83	1.81[5]	1.81[5]	85.9
IV	16.27[5]	0.980[5]	29.42	1.99	1.99	86.6
V	17.24	1.001	32.18	2.17	2.17	86.9
VI	18.25[5]	1.008	35.72	2.41	2.41	86.3
VII	19.27	1.054	37.56	2.53	2.53	88.2
VIII	20.30[5]	1.073	39.57	2.66	2.66	89.5
II	22.31	0.962	44.58	2.98	2.97	89.9
IX	27.51	1.019	54.41	3.60	3.59	92.4
X	28.50	0.993	55.52	3.66	3.65	94.0[5]
XI	36.49[5]	1.061	69.33	4.47	4.45	90.5
XII	45.61[5]	0.469	77.53	4.85	4.81	
XIII	46.25	0.907	80.50	5.04	5.00	87.9
24 Juni I	57.20	0.476	89.47	5.43	5.38	
II	58.00	0.804	88.93	5.37	5.32	88.5
III	69.28	0.676	92.19	5.37	5.31	
IV	69.97	0.723	92.82	5.40	5.34	
V*[1])	80.36[5]	0.661	101.07	5.77	5.70	
VI*	80.86[5]	0.671	99.82	5.67	5.60	90.1

Tevens is in die figuren opgenomen de kromme, die volgens DEBIJE de atoomwarmte voorstelt, berekend met de reeds door EUCKEN en SCHWERS uit hunne metingen afgeleide waarde $\theta = 88$. In overeenstemming met EUCKEN en SCHWERS vinden we dat de waarnemingen over het geheele gebied eene goede aansluiting aan de formule van DEBIJE vertoonen. Die aansluiting is intusschen niet volledig; er vertoonen zich afwijkingen, die den graad van onzekerheid der waarnemings-

[1]) Zie noot 1 p. 804.

resultaten te boven gaan [1]). Dit blijkt in de eerste plaats het geval te zijn in het gebied der waterstoftemperaturen: de lijn, die de

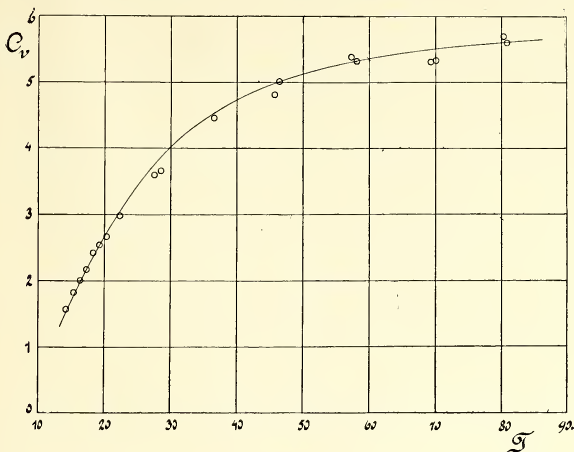


Fig. 9.

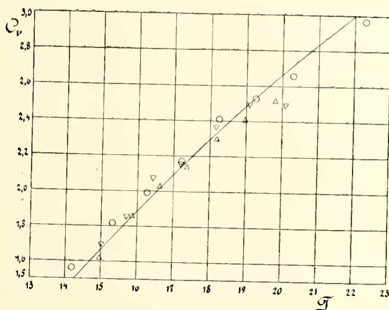


Fig. 10.

waarnemingsresultaten vereenigt, snijdt de volgens DEBIJE berekende lijn (Fig. 10), en wel zoo dat bij 14° K. de s.w. grooter, bij 20° K. de s.w. kleiner is dan de met $\theta = 88$ berekende. Deze afwijkingen

[1]) Bij de punten voor $T = 57.20$, 69 28 en 69.97 hebben zich vermoedelijk de in de noot op p. 804 vermel'e onregelmatigheden bij de gevoeligheidsbepaling, hoewel in mindere mate, ook voorgedaan, zoodat vermoedelijk het eerste punt met eene te groot, de twee laatste met eene te klein aangenomene gevoeligheid zijn berekend.

zetten zich eerst voort in het gebied tusschen waterstof- en zuurstof-temperaturen, om daarna weer af te nemen. Wel is waar wordt in dit gebied het trekken van eene conclusie bemoeilijkt wegens de interpolatie, die voor den *Au*-thermometer hier noodig is. Intusschen achten wij het niet waarschijnlijk dat de genoemde afwijkingen in dit gebied aan de onnauwkeurigheid der interpolatie zouden moeten worden toegeschreven: 1°. wijl zij zich bij de lagere temperaturen aansluiten bij de in het waterstofgebied met zekerheid geconstateerde afwijkingen, 2°. wijl er geen aanwijzingen daarvoor zijn dat de afwijkingen in het eene deel van het interpolatiegebied een ander teeken hebben dan in het andere deel, gelijk bij de gebezigde methode (§ 3) het gevolg van eene onjuiste interpolatie zou zijn geweest.

Wij komen dus tot het besluit dat de soortelijke warmte van lood van de volgens DEBIJE berekende lijn, die de waarnemingen bij de zuurstof- en bij de waterstoftemperatuur het best vereenigt ($\theta = 88$), in het tusschengelegen temperatuurgebied afwijkingen vertoont, ter grootte van ongeveer $4^0/_0$ bij 30° K. b.v.

Deze afwijkingen zullen vermoedelijk hunne verklaring kunnen vinden in eene of meer der volgende omstandigheden: *a.* dat we niet met eene homogene regulair kristalliseerende stof hebben waargenomen, maar met een mikrokristallijn uit verschillende phasen bestaand aggregaat, als de in suprageleiders ter verklaring van microrestweerstand aangenomen tweeërlei kristallisatietoestand, Med. N°. 133 § 11, welke misschien ook in het spel is bij de proeven van COHEN en HELDERMAN [1]) die op grond hunner onderzoekingen aannemen, dat wij bij lood met een metastabiel complex van twee of meer modificaties te doen hebben, *b.* in de niet volkomen nauwkeurige geldigheid der in de theorie van DEBIJE gemaakte benaderende onderstellingen betreffende het elastische spectrum, *c.* in eene verandering met de temperatuur van de in die theorie optredende grootheid θ, m. a. w. van de elastische eigenschappen van het materiaal [2]).

Betreffende *b* is op te merken, dat THIRRING voor een volgens het eenvoudigste kubisch ruimtenet kristalliseerende stof op grond van de theorie van BORN en v. KÁRMÁN eene uitdrukking voor de spec.-warmte heeft afgeleid, die wegens de in deze theorie strenger volgehouden

[1]) E. COHEN. Zittingsversl. Juni 1914, p. 199; E. COHEN en HELDERMAN, dit verslag. COHEN wijst l. c. op metingen van LE VERRIER volgens welke bij 220 à 250° C. lood in eene andere modificatie met belangrijk grootere s. w. (bij constanten druk) zou overgaan. De metingen van P. SCHÜBEL, Zs. f. anorg. Chem. 87 (1914), p. 81, bevestigen dit echter niet.

[2]) Daarbij zal, gelijk EUCKEN, Verh. d. D. physik. Ges. 15 (1913), p. 571 in het bijzonder op den voorgrond stelt, er op gelet moeten worden dat de elastische eigenschappen aan homogeen kristallijn materiaal gemeten moeten zijn.

beschouwing der moleculaire structuur eene dichtere benadering aan de werkelijkheid zou kunnen geven. Wel is waar ontbreken voor eene grondige discussie met betrekking tot de ontwikkelingen van THIRRING op het oogenblik de gegevens omtrent de elasticiteitsconstanten in het betreffende temperatuurgebied. Zonder deze kunnen we echter reeds het volgende vaststellen.

In tabel VI zijn behalve de afwijkingen (W-R_D) tusschen de waargenomen en de volgens DEBIJE met $\theta = 88$ berekende waarden van

TABEL VI.

T	C_v	$W-R_D$ ($\theta = 88$)	$W-R_{Th_1}$ ($\theta_{Th_1} = 67.5$)	$W-R_{Th_2}$ ($\theta_{Th_2} = 68$)
14.19	1.56	+ 0.08^5		
15.31^5	1.81^5	+ 8^5		
16.27^5	1.99	+ 6		
17.24	2.17	+ 5	+ 0.26	
18.25^5	2.41	+ 8	+ 28	
19.27	2.53	0	+ 19	
20.30^5	2.66	— 7	+ 11	
22.31	2.97	— 7^5	+ 4	
27.51	3.59	— 15	— 10	
28.50	3.65	— 20	— 16	— 0.20
36.49^5	4.45	— 8	— 7	— 7
46.25	5.00	0	0	+ 1
58.00	5.32	— 1	— 1	— 1

C_v ook medegedeeld de afwijkingen W-R_{Th_1} tusschen de waarneming en de waarden berekend volgens eene door THIRRING gegeven reeks:

$$C_v = 3R \left\{ 1 - \frac{B_2}{2\,!}\left(\frac{\theta_{Th}}{T}\right)^2 + 3\,\frac{B_4}{4\,!}\left(\frac{\theta_{Th}}{T}\right)^4 - 5\,\frac{B_6}{6\,!}\left(\frac{\theta_{Th}}{T}\right)^6 \ldots \right\}, \quad \ldots \quad (4)$$

waarin $B_1, B_2 \ldots$ de Bernouillaansche coefficienten, θ_{Th} eene constante voorstellen. Blijkbaar is de aansluiting van de waarnemingen aan de formule van DEBIJE beter dan aan deze reeks van THIRRING.

Verder verdient het de aandacht, dat deze reeks uit de theorie van BORN en v. KÁRMÁN slechts met invoering van imaginaire waarden van de (onafhankelijk van de temperatuur gedachte) elasticiteits-

constanten zou kunnen volgen. Uit de door THIRRING uit genoemde theorie afgeleide betrekking

$$C_v = 3R \left\{ 1 - \frac{B_2}{2\,!} J_1 \left(\frac{h}{kT}\right)^2 + 3\frac{B_4}{4\,!} J_2 \left(\frac{h}{kT}\right)^4 \ldots \right\}, \quad . \quad . \quad (5)$$

waarin $J_1, J_2 \ldots J_4$ bepaalde door hem gegeven functies van de door VOIGT ingevoerde elasticiteitsconstanten c_{11}, c_{44}, c_{12} voorstellen, verkrijgt men als reeks, die bij de hoogere temperaturen zich het dichtst aan (4) aansluit, de volgende: [1])

$$C_v = 3R \left\{ 1 - \frac{B_2}{2\,!}\left(\frac{\theta_{Th}}{T}\right)^2 + 1{,}15 \cdot 3\,\frac{B_4}{4}\left(\frac{\theta_{Th}}{T}\right)^4 - 1{,}302 \cdot 5\,\frac{B_6}{6\,!}\left(\frac{\theta_{Th}}{T}\right)^6 + \right.$$

$$\left. + 1{,}6393 \cdot 7\,\frac{B_8}{8\,!}\left(\frac{\theta_{Th}}{T}\right)^8 \ldots \right\} \quad . \quad . \quad (6)$$

Onder $W - R_{Th_2}$ zijn in Tabel VI gegeven de afwijkingen tusschen de waarneming en de uit (6) met $\theta_{Th_2} = 68$ berekende waarden. Hieruit blijkt dat de formule (5) van THIRRING bij de bijzondere onderstelling betreffende de elasticiteitsconstanten waarbij zij in (6) overgaat, in het gebied, waarvoor de coëfficienten door hem zijn ontwikkeld, practisch samenvalt met de formule van DEBIJE, terwijl, wanneer de elasticiteitsconstanten niet aan deze onderstelling voldoen, de formule van THIRRING naar de andere zijde van die van DEBIJE afwijkt, dan de waarnemingen dit doen.

We komen dus tot het besluit, dat eene nadere beschouwing van de moleculaire structuur in den zin als dit in de theorieën van BORN en v. KÁRMÁN en THIRRING geschiedt, althans bij de onderstelling van de rangschikking in het eenvoudigste kubisch ruimtenet, van de bovenbedoelde afwijkingen geen rekenschap geeft.

Er blijft dus over òf eene rangschikking in een der andere reguláire [2]) ruimtenetten in het oog te vatten, òf aan te nemen dat eene of beide der boven onder *a* en *c* genoemde omstandigheden mede eene rol spelen. [3]) Daarvan zou de laatste, te weten eene veranderlijkheid

---

[1]) Hiervoor zou moeten zijn $c_{11} = \frac{3}{2} c_{44}$, $c_{12} = 0$.

[2]) Vergelijking met de door BORN. Ann. d. Phys. (4) 44 (1914), p. 607 gegeven ontwikkeling van C_v voor het ruimtenet van het reguláire diamant volgens BRAGG voert echter tot geheel overeenkomstige resultaten als boven voor het eenvoudigste kubisch ruimtenet zijn medegedeeld.

[3]) Betreffende *a* kan men nog bedenken, dat de aanwezigheid in belangrijke hoeveelheid van eene tweede modificatie van aanmerkelijk andere eigenschappen veel grootere afwijkingen van de formule van DEBIJE zou doen verwachten, dan inderdaad blijken te bestaan. Indien de onder *a* genoemde omstandigheid eene rol speelt, dan zullen we dus moeten denken aan eene kleine hoeveelheid van eene tweede modificatie, of aan eene tweede modificatie wier elastische eigenschappen van die van de eerste weinig verschillen.

van de elastische eigenschappen met de temperatuur, samenhangen met afwijkingen van eene lineaire betrekking tusschen de krachten tusschen de moleculen en hunne relatieve verplaatsingen, welke afwijkingen door DEBIJE [1]) ook voor de warmte-uitzetting verantwoordelijk gesteld worden.

In tabel V zijn nog opgenomen de waarden van Θ, die men verkrijgt door de formule van DEBIJE voor C_v op de individueele waarnemingen toe te passen. Zij zijn vereenigd in fig. 11 [2]) [3]).

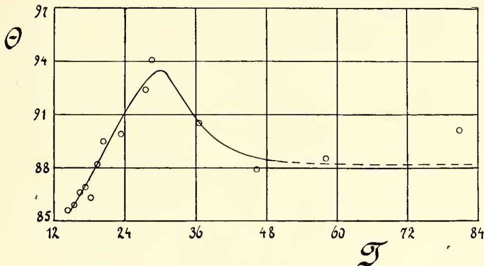


Fig. 11

§ 6. *Koper*. Met koper hebben wij nog slechts eene reeks metingen tusschen 15 en 22° K. kunnen verrichten. Het koper was electrolytisch koper van FELTEN en GUILLAUME, 596,0 gram.

$\overline{C_p}$ in tabel VII stelt de gemiddelde atoomwarmte tusschen begin- en eindtemperatuur voor; bij de correctie tot de „ware" atoomwarmte $C_p = C_v$ behoorende bij de gemiddelde temperatuur van de meting is gebruik gemaakt van de evenredigheid $C_v \sim T^3$, die in dit gebied blijkt te gelden.

Tabel VIII bevat de vergelijking der experimenteele waarden met de door DEBIJE voor genoegzaam lage temperaturen gegeven betrekking:

$$C_v = 77{,}94 \;.\; 3\,R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

[1]) P. DEBIJE, Vorträge Wolfskehlcongres Göttingen 1913.

[2]) De zwakke gang, die door EUCKEN en SCHWERS l.c. in de uit hunne waarnemingen afgeleide waarden van Θ voor lood wordt opgemerkt, en die met de door ons gevondene niet samenvalt, wordt door hen als vermoedelijk aan de onzekerheid van den temperatuurcoefficient van hun weerstandsthermometer te wijten beschouwd.

[3]) Fig. 11 illustreert in het bijzonder het karakter der afwijkingen van de formule van DEBIJE over het geheele gebied, en kan ook dienen om, door aflezing van de bij eene bepaalde T behoorende waarde van Θ van de vereffenende kromme, eene vereffenende waarde van C_v te berekenen. Overigens vallen de hier voorgestelde waarden van Θ geenszins samen met $h\nu_{max}/k$, als ν_{max}, de grensfrequentie volgens DEBIJE, met T verandert.

TABEL VII.

Atoom-warmte van koper.					
N°.	gemidd. temp.	temp.-ver-hooging.	warmte capac. koperblok + kern in Joules/graad.	Atoomwarmte in cal_{15}.	
				C_p	$C_p = C_v$
3 Juli '14					
II	15.24° K.	4.222	2.748	0.0500	0.0491
III	17.50	0.920	3.895	726	726
IV	18.03	0.842	4.222	792	792
V	18.89	0.726	4.884	930	930
VI	19.58	0.606	5.305	1010	1010
VII	20.88	1.355	6.417	1248	1247
I	21.50[5]	2.156	7.159	1414	1410

TABEL VIII.

Atoomwarmte van koper.					
T	C_v	θ	$C_v$ber. (θ=323.5)	Waarn.—Ber.	
					in %
15.24	0.0491	322.3	0.0486	+ 0.0005	+ 1.0
17.50	726	324.9	735	— 9	— 1.2
18.03	792	325.2	804	— 12	— 1.5
18.89	930	322.9	925	+ 5	+ 0.5
19.58	1010	325.6	1030	— 20	— 1.9
20.88	1247	323.7	1249	— 2	— 0.2
21.50[5]	1410	320.0	1365	+ 45	+ 3.3
		gem. 323.5			

De kolom θ bevat de uit de individueele metingen volgens bovenstaande formule berekende waarden van θ.

Uit deze metingen is te besluiten, dat in het temperatuurgebied van 15 tot 22° K. de s. w. van koper binnen 2 % de T^3-wet van DEBIJE volgt.

Petrographie. — De Heer MOLENGRAAFF biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. BROUWER: *„Pneumatolytische hoornrotsen uit de Bovenlanden van Siak."*

(Mede aangeboden door den Heer K. MARTIN).

De in een vroegere mededeeling [1]) beschreven contactverschijnselen aan de zuidwestzijde van het granietgebied der Rokan-streken zijn gekenmerkt door het optreden van laagvormige granietapophysen en veldspaatrijke schisteuze hoornrotsen in de nabijheid der granieten. Uit een voorloopig onderzoek der hoornrotsen dicht bij het contact met granieten uit de Bovenlanden van Siak blijkt dat deze een geheel ander karakter vertoonen; de schisteuze struktuur is dikwijls geheel verdwenen, terwijl veldspatisatie als karakteristiek contactverschijnsel ontbreekt. Toermalijn komt hier dikwijls in zoo groote hoeveelheid aan het contact der granieten voor, dat de gesteenten voor het grootste deel uit dit mineraal zijn opgebouwd. De steilstaande, min of meer schisteuze kleisteenen, met overgangen naar zanderige gesteenten, kwartsieten en hoornrotsen van den Goenoeng Soeligi, op de grens der Bovenlanden van Siak en de onderafdeeling Boven-Kampar van het Gouvernement Sumatra's Westkust, worden naar het Noordoosten voor een groot deel door aangespoeld terrein bedekt. In de waterloopen van de op den G^{g} Soeligi ontspringende S^{ei} Lau en S^{ei} Rambei zijn dergelijke gesteenten echter herhaaldelijk ontbloot. Kwartsgangen zijn in deze gesteenten talrijk. Dicht bij den top van den G^{g} Soeligi werden N.W. en N.N.W. strekkingen met noordoostelijke hellingen van 65° en 70° gemeten, aan de noordoost-

[1]) H. A. BROUWER. Over het granietgebied der Rokan-streken (Midden Sumatra) en over contactverschijnselen in de omringende schisten. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Juni 1914. Aan het daarin medegedeelde kan worden toegevoegd, dat tijdens een tocht bij laag water langs de Rokan Kiri ook aan den rechter Rokanoever aan het zuidwestcontact der granieten dergelijke verschijnselen werden waargenomen als van de S^{ei} Pakis zijn beschreven. De eerste granieten vormen een geïsoleerd, uit het water omhoogstekend rotsje bij den rechteroever, terwijl ongeveer 15 M. stroomaf de contactmetamorphe schisten, met talrijke granietapophysen evenwijdig aan de laagrichting, aan den rechteroeverwand zijn ontbloot. Apophysen van enkele cM. tot minstens 1 M. dikte werden waargenomen; de helling is weer naar het granietgebied toe (o.a. werd Str. N. 20 W. H. N.O. 70° gemeten). Evenals bij Pakis is de graniet der apophysen doorgaans zeer rijk aan biotiet en vertoont paralleltextuur; op geringen afstand der apophysenzone treden ook hier leucocrate granieten met paralleltextuur op, terwijl banken van grof- en fijnkorrelige gesteenten soms met elkander afwisselen. De dikte dezer banken wisselt van enkele cM. tot verscheidene dM., ze hebben ongeveer dezelfde strekking en helling als de hoornrotsen en granietapophysen (b.v. Str. N. 30 W. H. N.O. 55°).

zijde van den G^{s} Soeligi in de S^{ei} Lau, bovenstrooms van Kota Renah, W.N.W. strekkingen en noordoostelijke hellingen van 50° tot 60°.

Het voorkomen van losse stukken en verweeringsproducten van graniet in de omgeving van Kota Renah (Bovenlanden van Siak) wordt reeds vermeld door EVERWIJN [1]) (1864), terwijl op een schetskaart van ROLKER [2]) vaste graniet is aangegeven in het laatste rechter zijtakje der S^{ei} Kalemboi, een rechter zijtak der S^{ei} Lau. Verder werden rolstukken van hoornrots uit de S^{ei} Lau door VERBEEK [3]) verzameld en beschreven. Ook de „groote, afgeronde diorietsteenen", welke EVERWIJN in en bij de Kampong Kota Renah aantrof, stemmen, naar zijn makroskopische beschrijving te oordeelen, met enkele onzer hoornrotsen overeen.

Dat cassieteriet, hoewel het in het tot nu toe mikroskopisch onderzochte materiaal nog niet werd aangetroffen, als bestanddeel van vaste gesteenten in de omgeving van Kota Renah voorkomt, is in verband met den aard van de verbreiding van het stroomtinerts in de S^{ei} Lau en haar zijtakken zeer waarschijnlijk. Grof en fijn erts komen gemengd voor, het erts is dikwijls zeer scherpkantig en soms met kwarts vergroeid, terwijl het niet werd aangetroffen in den bovenloop der S^{ei} Lau.

De onderzochte *granieten* zijn toermalijnhoudende en biotietvrije gesteenten, ze werden verzameld aan den rechteroeverwand van het laatste rechterzijtakje der S^{ei} Kalemboi in de nabijheid der kampong Kota Renah. We zien hier enkele tientallen meters stroomop van de monding eerst een grootere intrusie van graniet, en enkele meters verder een kleinere intrusie, welke in gangvorm schijnt ontwikkeld te zijn, met noordwestelijke richting en een breedte van 1,8 M.

Grofkorrelige en fijnkorrelige gedeelten wisselen in deze gesteenten af en porphyrische strukturen zijn verbreid. Polysynthetisch vertweelingde, en onvertweelingde of roosterstruktuur vertoonende veldspaten kunnen beide tot uitsluiting der andere overheerschen. De verdere samenstellende mineralen zijn kwarts, muskoviet, toermalijn en soms roodbruine granaat, terwijl erts zoo goed als geheel ontbreekt en slechts als fijne puntjes in de gesteenten voorkomt. Verder werd in enkele monsters mikroskopisch wat lichtgroene chloriet aangetroffen.

[1]) R. EVERWIJN. Verslag van een onderzoekingsreis in het rijk van Siak. Jaarb. v. h. Mijnwezen v. N. O.-Indië 1874, 1e deel en Natuurk. Tijdschr, v. Ned. Indië, deel XXIX, 1867.

[2]) CHARLES M. ROLKER. The alluvial tin-deposits of Siak, Sumatra. Trans. Americ. Institute of Mining Engineers, vol. XX (1891), blz. 50 e.v.

[3]) R. D. M. VERBEEK. Topographische en Geologische Beschrijving van een gedeelte van Sumatra's Westkust, Batavia 1883, blz 610, 612.

De plagioklaas (in hoofdzaak albiet) vertoont slechts polysynthetische tweelingen volgens de albietwet. Roosterstruktuur kenmerkt soms geheele kristallen, dikwijls is echter een deel der kristallen onvertweelingd en ook geheel onvertweelingde kristallen komen voor. Deze onvertweelingde gedeelten dooven soms gelijkmatig uit, en daarbij werd dikwijls waargenomen, dat hun uitdoovingsrichting in sneden der symmetrische zone den hoek tusschen de uitdoovingsrichtingen der lamellensystemen halveert; zeer verbreid is een verdeeling van den onvertweelingden veldspaat tusschen gekruiste nicols in onregelmatig begrensde en geleidelijk in elkander overgaande plekken, die naar verschillende zijden der lamellengrens uitdooven en wier uitdoovingshoek varieert tusschen dien der scherp begrensde lamellen en dien der bovengenoemde homogeen uitdoovende gedeelten. Deze kristallen bevatten blijkbaar verschillende overgangen tusschen mikroklien en orthoklaas (uitdooving in sneden loodrecht op de stompe positieve bissectrix = 5°). Soortgelijke overgangen werden door mij in de mikroklienmikropertieten van Transvaalsche foyaieten beschreven [1]), ze zijn een steun voor de juistheid der opvatting van orthoklaas als een mikroklien, waarin mikroskopisch geen tweelingvorming is waar te nemen.

Bij porphyrische struktuur worden door de grootere veldspaatkristallen in geringe mate kleine kristalletjes van muskoviet, soms ook van kwarts en veldspaat omsloten. De begrenzing der grootere veldspaat-, muskoviet- en kwartskristallen ten opzichte der grondmassa wijst op een ten deele gelijktijdige kristallisatie, in de grondmassa komt de veldspaat dikwijls in goed ontwikkelden lijstvorm voor.

Granaat- en tevens toermalijnrijke variëteiten dicht bij het contact met de hoornrotsen vertoonen een fraaie poikilitische struktuur. Groote veldspaatkristallen omsluiten in grooten getale kristalletjes van muskoviet, fraai idiomorphen toermalijn en granaat, en ook van kwarts en veldspaat. Een grondmassa komt hier niet voor, de grootere veldspaten sluiten aan elkander, en de kleine kristallen der overige mineralen en van veldspaat liggen in deze grootere kristallen verspreid. De granieten zijn idiomorph en mikroskopisch kleurloos (in dikkere doorsneden licht rose getint), bij uitzondering worden ze ten deele omzoomd door een toermalijnkristal, terwijl omgekeerd ook toermalijnkristalletjes door granaat omsloten voorkomen. De toermalijn is in de granieten doorgaans fraai zonair gebouwd, met dikwijls vrij scherp van elkaar gescheiden lichtblauwen kern en bruine rand-

[1]) H. A. Brouwer. Oorsprong en Samenstelling der Transvaalsche nephelien-syenieten, 's Gravenhage 1910

zone. Soms bevindt zich tusschen deze een eveneens scherp begrensde zone van intermediaire kleur of zijn de kleurovergangen geleidelijk. Ook zien we soms in zonaire kristallen een blauwachtige kern en een bleekblauw getinte randzone met een tusschenliggende zone van lichtbruine kleur, terwijl een herhaalde afwisseling van verschillend gekleurde zones in sommige kristallen werd waargenomen. Het is opvallend, dat in de aangrenzende hoornrotsen slechts bruine en bijna steeds homogeen gebouwde toermalijnen voorkomen. In de hoornrotsrolstukken der Sei Lau komen ook de zonair gebouwde toermalijnen voor.

De *contactgesteenten* zijn onderzocht dicht bij het contact met de granieten. Ze zijn hier donker tot bijna zwart van kleur, en makroskopisch zien we dikwijls reeds een hoog glimmergehalte, terwijl tusschen de granieten en deze gesteenten soms een vrij smalle toermalijnrijke overgangszone wordt waargenomen. Aan het directe contact zien we dikwijls een zone, welke voor het grootste deel bestaat uit toermalijn. Verder van de granieten treedt biotiet in toenemende mate op, terwijl het toermalijngehalte afneemt. De biotiethoornrotsen aan het directe contact der grootere intrusie bevatten doorgaans veel toermalijn, terwijl langs het contact van een smalle, toermalijnhoudende gang in de boven-Lau geen toermalijn, doch slechts een zwakke biotietvorming als contactverschijnsel in de overigens onveranderde schisten was waar te nemen. De toermalijn der hoornrotsen is bijna steeds homogeen gebouwd en bruin van kleur, bij uitzondering is de randzone wat donkerder bruin gekleurd, doch zones van blauwen toermalijn, zooals in de aangrenzende granieten, komen hier niet voor. Granaat komt dikwijls in aanzienlijke hoeveelheid, voornamelijk vlak bij de granieten, in de contactgesteenten voor.

Tusschen de kwartstoermalijngesteenten en de biotiethoornrotsen werd soms een enkele m.M. breede kwartsmuskovietzone met weinig toermalijn aangetroffen, waarvan de muskoviet verder van het contact overgaat in een glimmer van bleekbruine kleur.

We kunnen dus achtereenvolgens dicht bij het contact der granieten onderscheiden:

1. een kwartstoermalijnzone van wisselende dikte (soms niet dikker dan enkele m.M. en soms geheel ontbrekend.)

2. een enkele m.M. breede, meestal ontbrekende kwartsmuskovietzone met toermalijn.

3. een kwartsbiotietzone, ook optredend aan het directe contact der granieten.

In de *kwartstoermalijnzone*, ten deele misschien een randfacies der granieten, komt naast de hoofdbestanddeelen soms overvloedig granaat en dikwijls in geringe hoeveelheid wat muskoviet en apatiet voor. De struktuur is soms fraai poikilitisch, waarbij grootere, dikwijls tot skeletten gereduceerde toermalijnkristallen talrijke kwartskorrels en soms ook kristalletjes van granaat en kleinere toermalijnkristallen omsluiten. Dikwijls vertoont deze zone een, soms tot de hypidiomorph korrelige naderende mozaiekstruktuur, en deze verschillende struktuurvormen zijn door overgangen met elkander verbonden; in de gelijkkorrelige mengsels zien we dan b.v. enkele grootere kristallen van toermalijn met poikilitische struktuur. Ook de granaat omsluit dikwijls kleine kwartskristallen, ook wanneer hij zelf reeds door toermalijn wordt omsloten. Dikwijls is dit mineraal getroebeld door talrijke insluitsels, ten deele zeer fijne ertspuntjes. In geringe hoeveelheid werd soms in deze zone wat onregelmatig begrensde, troebele veldspaat waargenomen, waardoor kwarts en ook muskoviet poikilitisch wordt omsloten. Tusschen de granieten en de kwartstoermalijnzone zien we mikroskopisch een sterk contrast door de verschillen in struktuur, korrelgrootte en samenstellende mineralen. Op de grens van beide komt soms voor een smalle zone, bestaande uit een aggregaat van kwartskristallen, alleen of met zeer weinig bijgemengden toermalijn en muskoviet, of een muskovietrijk kwartsmuskovietmengsel.

De *kwartsmuskovietzone*, die op sommige plaatsen met een dikte van slechts enkele m.M. tusschen een eveneens slechts enkele m.M. dikke granaatrijke kwartstoermalijnzone met muskoviet en een granaatarmere kwartsbiotietzone werd aangetroffen, is door geleidelijke overgangen met de aangrenzende zones verbonden. In de kwartsmuskovietzone komen nog toermalijnkristallen voor, die verder van het contact bijna geheel verdwijnen. Door het optreden eener bruine kleur van toenemende sterkte gaat de muskoviet verder van het contact in een bleekbruinen glimmer over. Het granaatgehalte is veel geringer dan dat der kwartstoermalijnzone en blijft tot in de kwartsbiotietzone ongeveer constant.

De *kwartsbiotietzone* bevat meestal toermalijn, soms muskoviet en granaat. Doorgaans volgt ze op de kwartstoermalijnzone, maar ze wordt ook aangetroffen aan het directe contact der granieten. Zoo stijgt b.v., na een 4 mM. breede kwartstoermalijnzone, het biotietgehalte in een zeer smalle overgangszone tot dat van een, hier toermalijnrijke, kwartsbiotietzone.

Op $1^1/_2$ cM. van het contact is dit toermalijngehalte nog zeer aanzienlijk. De biotiet is sterk pleochroïtisch van roodbruin tot bijna

kleurloos, de toermalijn komt voor in kleinere kristallen in het kwarts-biotietmengsel, doch grootendeels in grootere, met kwartskorrels doorzeefde kristallen, die ook kleine granaatkristalletjes omsluiten. De zeefvormige toermalijn is meestal onregelmatig, soms idiomorph begrensd; in het laatste geval zien we dikwijls biotietblaadjes langs den kristalomtrek afgezet, waaruit hun latere kristallisatie blijkt. Ook de granaat is ten opzichte van biotiet steeds idiomorph ontwikkeld. In het kwarts-biotietmengsel zijn lijstvormige biotietdoorsneden soms vrij talrijk.

Elders bij het contact zien we een gering biotietgehalte in een mengsel van grootere zeefvormige toermalijnkristallen, kwarts en kleine granaten, over een afstand van 2 cM. slechts weinig toegenomen. De overgangszone naar biotietrijkere gesteenten is daar dus veel breeder. De biotiet is weer roodbruin gekleurd en vertoont een sterk pleochroïsme.

De aanwezigheid van bleekbruinen glimmer in een, door een kwartsmuskovietzone van de toermalijnrijke gesteenten gescheiden, kwartsbiotietzone werd reeds hierboven vermeld.

Indien de kwartstoermalijnzone ontbreekt, zien we kwartsbiotiethoornrotsen aan het directe contact der granieten. Granaatrijke toermalijnkwartsmengsels en granaatarme kwartsbiotietmengsels met toermalijn zien we soms aan het directe contact in eenzelfde praeparaat vereenigd. Naast biotiet komt soms in geringe hoeveelheid muskoviet voor en van den graniet is het contactgesteente soms door een smalle kwartszone met of zonder muskoviet gescheiden. De in wisselende hoeveelheid aanwezige toermalijn vormt zoowel kleinere kristallen als grootere met zeefstruktuur. Kleine ertspuntjes komen in geringe hoeveelheid voor; in min of meer ellipsvormige gedeelten, die toermalijnvrij zijn, is het ertsgehalte wat toegenomen.

In een monster van het westcontact der gangvormige intrusie ontbreekt de kwartstoermalijnzone en zien we een fijnkorrelig mengsel van kwarts, biotiet en muskoviet met vrij veel kleine idiomorphe toermalijnkristallen, dat van de granieten door een smalle kwartszone is gescheiden. Enkele ertspuntjes komen in deze gesteenten voor en een enkel insluitselvrij grooter kwartskristal ligt in het fijnkorrelig mengsel. Aan of vlak bij het oostcontact dezer intrusie komen zelfs muskoviethoudende biotietschisten voor, waarin de schisteuze struktuur behouden bleef.

De reeds door Verbeek beschreven hoornrotsrolstukken, die in de omgeving van Kota Renah zeer talrijk zijn, terwijl gelijksoortige gesteenten door mij tot in den bovenloop der S^ei^ Lau als vast gesteente werden aangetroffen, bewijzen de groote uitgebreidheid van

gelijksoortige gesteenten als die der door ons tot nu toe alleen dicht bij het contact bestudeerde kwartsbiotietzone. Ze bevatten dikwijls groenen amphibool behalve de hoofdbestanddeelen kwarts en biotiet; verder toermalijn, titaniet, ilmeniet, calciet en pyriet.

Ook van gesteenten, die met de kwartstoermalijnzone overeenkomen, werden talrijke rolstukken in de S[i] Lau en S[ei] Pinggir aangetroffen, bewijzend, dat deze gesteenten ook elders en met een aanzienlijker dikte voorkomen. Van deze laatste gesteenten werden er enkele met smalle kwartsgangen mikroskopisch onderzocht.

De *kwartsgangen* bevatten dikwijls, voornamelijk in de randzone, toermalijn en zijn soms rijk aan muscoviet. In de randzone zijn soms grootere toermalijnkristallen (tot verscheidene mM. lang) min of meer loodrecht op de begrenzing afgezet. Deze toermalijnkristallen vertoonen doorgaans, evenals de toermalijn der granieten, een zonairen bouw in tegenstelling met den doorgaans homogeen bruin gekleurden toermalijn der begrenzende gesteenten. Blauwachtige en bruine variëteiten kunnen beide als randzone optreden, doch ook herhaalde afwisseling van verschillend gekleurde zones komt voor. Vooral aan het contact eener muskovietrijke gang was duidelijk waar te nemen hoe een lange toermalijnzuil, aan de randzone onderbroken, zich op eenigen afstand in het fijnkorrelige kwarts-toermalijnmengsel van het begrenzende gesteente voortzette, hetgeen wijst op een ten deele gelijktijdige kristallisatie van gang en begrenzend gesteente.

Evenals die van het granietgebied der Rokan-streken, vertoonen de boven beschreven contactverschijnselen een pneumatolytisch karakter. De verschijnselen in het eerstgenoemde gebied wijzen op druk- en temperatuurverhoudingen en een gehalte aan mineralisatoren, waarbij granietapophysen volgens de laagrichting in de omringende gesteenten konden worden gevormd en deze gesteenten met mineralisatoren konden worden geïmbibeerd. Het ontbreken der veldspatisatie in de contactgesteenten der bovenlanden van Siak kan worden verklaard door kristallisatie bij lagere temperatuur en druk en een geringer gehalte aan mineralisatoren (speciaal de alkaliën), welke in voldoende hoeveelheid aanwezig waren, om het magma als graniet te doen kristalliseeren, doch niet in voldoende hoeveelheid om veldspatisatie in de aangrenzende gesteenten te doen ontstaan. De groote oppervlakte van het granietgebied der Rokanstreken en het verspreide voorkomen van kleine granietontblootingen in de Bovenlanden van Siak geeft hiermee in overeenstemming aan, dat in het eerstgenoemde gebied de graniet en zijn contactgesteenten tot op een dieper niveau door erosie zijn ontbloot.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„De berekening der moleculaire afmetingen uit de onderstelling van den electrischen aard der quasi-elastische atoomkrachten.”*

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

1. In een viertal stukken,[1]) waarin eenige nieuwe betrekkingen tusschen de kritische grootheden werden aangegeven, heb ik ook den vorm der functie $b = f(v,T)$ trachten te bepalen. Terwijl de afhankelijkheid van b van het volume vrij ingewikkeld bleek te zijn — opdat nl. aan de gevonden betrekkingen bij het kritische punt, en tegelijk aan de grensvoorwaarde bij $v = v_0$ werd voldaan — kon de afhankelijkheid van de temperatuur door een zeer eenvoudige betrekking worden aangegeven, nl. (zie III, p. 1099, formule (36)):

$$\frac{b_g - (b_0)}{(b_0)} = 0{,}041 \sqrt{T}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin (b_0) voorstelt de uit de richting der z.g. rechte middellijn bij T_k *geëxtrapoleerde* waarde van het grensvolume $b_0 = v_0$. Deze formule was een uitbreiding van die, welke bij het kritisch punt werd gevonden, en wel (l.c. p. 1097)

$$\frac{b_k - (b_0)}{(b_0)} = 2\gamma_k - 1 = 0{,}038 \sqrt{T_k}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waar γ_k de richtingscoëfficient der „rechte middellijn” in de nabijheid van het kritische punt is. De tot staving van deze betrekking berekende tabel (p. 1097) zij hier nogmaals gereproduceerd.

	T_k	$\sqrt{T_k}$	$2\gamma_k - 1$	γ_k berekend	γ_k gevonden
Helium	5.2	2.28	0.0866	0.543	± 0.56
Waterstof	32.3	5.68	0.2158	0.608	0.604
Argon	150.65	12.27	0.4763	0.738	0.745
Xenon	289.7	17.02	0.6468	0.823	0.813
Acetyleen	308.5	17.56	0.6673	0.834	0.858
Isopentaan	460.9	21.47	0.8159	0.908	0.914
Fluorbenzol	559.6	23.66	0.8991	0.950	0.933

Wij hebben er reeds herhaaldelijk de aandacht op gevestigd, dat

[1]) Deze Verslagen van 12 Febr., 13 Maart, 10 April en 12 Mei 1914.

èn de vorm der functie $b = f(v)$, èn de vorm der temperatuursfunctie $b = f(T)$ er op wijzen, dat de verandering van b wel hoofdzakelijk, waarschijnlijk zelfs uitsluitend, aan een *werkelijke* volumeverandering der moleculen beantwoordt, en dat een schijnbare verandering tengevolge van het gedeeltelijk samenvallen der z.g. afstandssferen moet worden buitengesloten. (Zie o.a. IV, p. 1315 ad 3°).

Dat een dergelijke schijnverandering allen grond verliest, tengevolge van het niet bestaan der betrekking $b = 4m$, is door mij in een later Artikel (Deze Verslagen van 31 Juli 1914) op naar ik meen afdoende wijze aangetoond. Wij vonden daar nl. (zie p. 451—452), dat tengevolge van den invloed der (oneindig geringe) schijnassociatie bij $v = \infty$ de grootheid b met de *eindige* grootheid $R:C$ moet worden verminderd. ($C =$ de „konstante" der schijnassociatie). Overwegingen van anderen aard maakten het waarschijnlijk, dat b wel in alle gevallen met het werkelijke moleculairvolume m, hoogstens vermeerderd met een zekere invloedssfeer, moet worden geidentificeerd.

2. Wij hebben reeds gezien dat de gevonden temperatuurbetrekking volkomen overeenstemt met die, gegeven door een formule, reeds veel vroeger door VAN DER WAALS voor de veranderlijkheid van b opgesteld, nl.

$$[p + {}^{a}/_{v^2} + A\,(b - b_0)]\,(b - b_0) = fRT, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waarin A de (ruimtelijke) konstante der quasi-elastische atoomkrachten voorstelt, welke atoomkrachten evenredig werden gesteld aan de volumvergrooting $b - b_0$. De grootheid f is een coëfficient, welke met het aantal vrijheidsgraden in verband staat.

Echter bleek de formule (3), na substitutie van $p + {}^{a}/_{v^2}$ door $RT:(v - b)$, en eliminatie van A en T, *niet* aan de door ons gevonden betrekking $b = f(v)$ te voldoen. (Zie vooral II, p. 890, in verband met II, p. 893 en III, p. 1093, alwaar de waarschijnlijke vorm voor die betrekking werd aangegeven). Zien wij evenwel af van de nadere beschouwing van het extramoleculaire stuk $(p + {}^{a}/_{v^2})(b - b_0)$, en beschouwen wij voorloopig alleen het intramoleculaire gedeelte $A\,(b - b_0)^2$, dan kunnen wij, in verband met de een of ander plausibele onderstelling aangaande A, eens nagaan welke gevolgtrekkingen daaruit aangaande de absolute grootte der moleculen zouden af te leiden zijn, en of de gevonden afmetingen overeenstemmen met de uit andere gegevens afgeleide moleculaire dimensies.

De eenvoudigste onderstelling aangaande A is wel, dat de quasi-elastische atoomkrachten tot stand komen onder den invloed van

twee elementair-ladingen e, in dier voege dat voor de (lineaire) constante der atoomkrachten, in navolging van LINDEMANN (zie o. a. Conseil SOLVAY, H. D. uitgave van 1914, p. 286, en wat de afleiding uit het THOMSON'sche atoommodel betreft, ook p. 316—317), kan worden geschreven:

$$F_0 = \frac{Ne^2}{d^3}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

waarin N het aantal moleculen per Gr. mol., n de valentie der atomen, subatomen of atoomgroepen, en d den evenwichtsafstand der ladingen voorstelt. Is dan verder de uitwijking δ, dan wordt de atoomkracht bij niet al te groote waarden van δ voorgesteld door

$$F = F_0 \delta,$$

en de met $A\,(b-b)_0 \times b-b_0)$ correspondeerende energieterm door $F_0\delta \times \delta$.

Voor $F_0\delta^2$ kunnen wij nu volgens (4) schrijven:

$$F_0\,\delta^2 = \frac{Ne^2}{d^3}\,\delta^2,\ ^{1})$$

of ook, wanneer s_0 de kleinste diameter der moleculen is (d.w.z. bij een uitwijking der atomen $\delta = 0$):

$$F_0\,\delta^2 = \frac{Ne^2}{s_0^{\,3}}\left(\frac{s_0}{d}\right)^3 \delta^2.$$

Nemen wij voor de moleculen een bolvormige gedaante aan (is dit niet het geval, zoo kunnen wij toch altijd een *gemiddelden* diameter s_0 aannemen, zoodat $m = {}^1/_6\,\pi\,s_0^{\,3}$ wordt), dan kan men schrijven:

$$F_0\,\delta^2 = \frac{Ne^2}{s_0}\left(\frac{s_0}{d}\right)^3 \frac{1}{({}^1/_6\,\pi s_0^{\,3})^2}\,({}^1/_6\,\pi s_0^{\,2}\delta)^2 = \frac{1}{36}\,\frac{Ne^2}{s_0}\left(\frac{s_0}{d}\right)^3 \frac{1}{b_0^{\,2}}\,(b-b_0)^2\,\theta,$$

wanneer b_0 het kleinste volume der moleculen is. De weinig van 1 afwijkende grootheid θ is naast $(b-b_0)^2$ geschreven, omdat $\pi\,s_0^{\,2}\,\delta$ alleen dan $b-b_0$ voorstelt, wanneer δ zeer klein is. Anders is

$$b - b_0 = {}^1/_6\,\pi\,(s_0 + 2\,\delta)^3 - {}^1/_6\,\pi\,s_0^{\,3} = {}^1/_6\,\pi\,(6\,s_0^{\,2}\,\delta + 12\,s_0\,\delta^2 + 8\delta^3),$$

zoodat θ blijkbaar voorstelt:

$$\theta = [\pi s_0^{\,2}\delta : {}^1/_6\pi\,(6s_0^{\,2}\delta + 12 s_0\delta^2 + 8\delta^3)]^2 = (1 + 2\,{}^{\delta}/_{s_0} + {}^4/_3\,{}^{\delta^2}/_{s_0^2})^{-2} =$$
$$= (1 + {}^{\delta}/_{r_0} + {}^1/_3\,{}^{\delta^2}/_{r_0^2})^{-2},$$

als r_0 den kleinsten straal van het molecuul $= {}^1/_2\,s_0$ voorstelt. (bij $\delta = 0$).

Bij een stof als Argon, waar $b_k : b_0 = 2\gamma_k = 1,5$ is, zou bv. $r_0 + \delta = r_0 \sqrt[3]{1,5} = 1,145 r_0$ zijn, derhalve ${}^{\delta}/_{r_0} = 0,145$, en $\theta = (1,152)^{-2} = 0,75$. (bij $b_k - b_0$).

---

¹) Wij maken er opmerkzaam op, dat tengevolge der dimensies van e, nl. gr.$^{1/2}$ cm.$^{3/2}$ sek.$^{-1}$ (in electrostatische eenheden), $F_0\delta^2$ behoorlijk de dimensies eener energie verkrijgt.

Bij stoffen als Fluorbenzol, waar $b_k : b_0 = 1,9$ is, wordt $\sqrt[3]{1,9} = 1,239$, en alzoo $\delta/r_0 = 0,239$, $\theta = (1,258)^{-2} = 0,63$. Bij H_2 en He zullen waarden worden gevonden dichter bij 1. Zoo wordt bij He, waar $b_k : b_0 = 1,12$ is, $\delta/r_0 = 0,0385$, $\theta = (1,040)^{-2} = 0,92$. Bij H_2 is $b_k : b_0 = 1,2$, dus $\frac{\delta}{r_0} = 0,063$, $\theta = (1,067)^{-2} = 0,80$. Al deze waarden hebben betrekking op het geval, dat (bij T_k) in het molekuul de atomen (subatomen, atoomgroepen) bijna de grootste uitwijking hebben, daar b_k niet veel verschillend is van b_g. Wij zullen straks met dezen factor θ hebben rekening te houden.

Voorloopig wordt derhalve, wanneer wij de gevonden uitdrukking voor $F_0 \delta^2$ vergelijken met den term $A(b - b_0)^2$ in (3):

$$A = \frac{1}{36}\,\theta\,\frac{Ne^2}{s_0}\left(\frac{s_0}{d}\right)^3 \frac{1}{b_0^{\,2}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

zoodat de grootheid A in (3), tengevolge der invoering van $b - b_0$, door θ in geringe mate van de grootte der uitwijking blijkt afhankelijk te wezen — in tegenstelling met de grootheid F_0 in (4), waar de oorspronkelijke uitwijking δ in voorkomt. A is dus (in geringe mate) zoowel een volume- als een temperatuurfunctie.

Nu is bij oneindig groot volume volgens (3):

$$A_g\,(b_g - b_0)^2 = fRT,$$

terwijl volgens (1)

$$\frac{b_g - (b_0)}{(b_0)} = 0,041\,\sqrt{T}$$

is, waarin (b_0) als gezegd voorstelt *niet* het werkelijke grensvolume $b_0 = v_0$, maar het uit de richting der rechte middellijn bij T_k geëxtrapoleerde grensvolume. Wij zagen in IV, p. 1310—1311, dat b.v. bij Argon $b_0 = 0,305\ v_k$ is, tegen $(b_0) = 0,286\ v_k$. Uit $(b_g - (b_0)) : b_0 = 0,041\ \sqrt{T}$ volgt dat bij Argon, waar $\sqrt{T_k} = 12,27$ is, $b_g : (b_0) = 1,503$ is. Voor $b_g : b_0$ zou dus worden gevonden $1,503 : 1,066 = 1,410$, omdat $b_0 : (b_0) = 0,305 : 0,286 = 1,066$ is. De waarde van $(b_g - b_0) : b_0$ is derhalve 0,410, zoodat bij T_k deze waarde kan worden voorgesteld door $(0,410 : 12,27)\sqrt{T_k} = 0,0334\ \sqrt{T_k}$, en men derhalve kan schrijven — ten minste bij Argon — in plaats van (1):

$$\frac{b_g - b_0}{b_0} = 0,0334\,\sqrt{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1^a)$$

Uit $A_g\,(b_g - b_0)^2 = fRT$ en (1^a) volgt nu:

$$A_g = \frac{fR}{(0,0334)^2 b_0^{\,2}} = 896\,\frac{fR}{b_0^{\,2}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin dus de coëfficient 0,0334, blijkens de afleiding van (5) uit

54

(4), door θ_g nog in geringe mate met A_g van T zal afhangen, en streng genomen slechts bij T_k geldig is, d. i. de temperatuur, waarbij wij zooeven dezen coëfficient uit dien der vergelijking (1) hebben berekend.

Combinatie van (5) en (6) geeft nu onmiddellijk:

$$s_0\left(\frac{d}{s_0}\right)^3 = \frac{{}^1/_{36}\theta_g \cdot Nne^2}{896\, fR} = \theta_g \frac{n}{f} \frac{{}^1/_{36} \times 6\,.\,10^{23} \times (4{,}825\,.\,10^{-10})^2}{896 \times 83{,}15\,.\,10^6}.$$

Hierin is $(4{,}825.10^{-10})^2 = 23{,}28.10^{-20}$, en men vindt:

$$s_0\left(\frac{d}{s_0}\right)^3 = \theta_g \frac{n}{f} \cdot \frac{3{,}88.10^3}{7{,}45.10^{10}} = \theta_g \frac{n}{f} \times 5{,}21.10^{-8} \quad . \quad . \quad (7)$$

Wij hebben voor N, het getal van Avogadro, de waarschijnlijkste waarde, nl. $6{,}0.10^{23}$, in de plaats gezet, zooals die èn uit de Planck'sche stralingstheorie, èn uit de door Millikan en Nordlund direct bepaalde waarden volgt. Zet men nl. voor de Wien'sche stralingsconstante $c_2 = c\,(h:k)$ de middelwaarde van Warburg en Coblentz, nl. 1,441, en voor de Stefan-Boltzmann'sche constante a de middelwaarde van Westphal en verscheiden anderen, nl. $7{,}6.10^{-15}$, in de plaats, dan vindt men uit de bekende formules voor h en k:

$$\beta = h:k = 4{,}80.10^{-11}\ ;\ k = 1{,}393.10^{-16}\ ;\ h = 6{,}690.10^{-27}.$$

Voor N wordt dus uit $R = N \times k$ gevonden $83{,}15.10^6 : 1{,}393.10^{-16} = 5{,}97.10^{23}$. De waarde van Millikan is $6{,}06.10^{23}$; die van Nordlund (Z. f. Ph. Ch. **87**, p. 62) $N = 5{,}91.10^{23}$. Het gemiddelde dezer drie waarden is $5{,}98.10^{23}$, zoodat wij wel met eenige waarschijnlijkheid voor N rond $6{,}0.10^{23}$ kunnen aannemen.

Voor $N \times e$ is gevonden $107{,}88 : 0{,}0011180 = 96494$ Coulomb $= 9649{,}4$ elektromagnetische eenheden $= 2{,}895.10^{14}$ electrostatische eenheden. Voor de waarde van het electrische elementairquantum e wordt dus gevonden, na deeling door N, de waarde $4{,}825.10^{-10}$.

3. Wij kunnen er thans toe overgaan de in (7) gevonden waarde van s_0 met de door andere methoden te berekenen waarden van s_0 te vergelijken.

Stellen wij $n = 1$, $f = 1$, dus monovalente atomen of atoomgroepen, resp. subatomen, en drie vrijheidsgraden [1]), overeenkomende met de

[1]) f was nl. in (3) de factor van RT. Natuurlijk zijn onze beschouwingen alleen bij niet te lage temperaturen van toepassing, daar anders tengevolge van het quanten-effect de grensterm RT door den bekenden meer ingewikkelden vorm moet worden vervangen. Daar echter de *intra*-moleculaire trillingen wellicht een grootere frequentie zullen hebben dan die der moleculen zelf, zoo zal de temperatuur, waarbij zich de invloed van het bedoelde effect reeds zal doen gevoelen, in het algemeen hooger zijn dan de overeenkomstige temperatuur bij het moleculenstelsel.

ruimtelijke opvatting der moleculaire vibratoren, dan wordt:

$$s_0\left(\frac{d}{s_0}\right)^3 = \theta_g \times 5{,}21 \,.\, 10^{-8},$$

waarin nu θ_g de waarde van θ bij de met b_g correspondeerende grootste uitwijking σ (nauwkeurig bij T_k) voorstelt. En omdat wij boven den coëfficient 0,0334 in (1^a) uit gegevens aangaande Argon hebben berekend, zoo zullen wij ook thans voor θ_g de waarde substitueeren, welke wij bij Argon hebben gevonden, nl. 0,75 (ook bij T_k). Derhalve wordt:

$$s_0\left(\frac{d}{s_0}\right)^3 = \pm\, 3{,}9 \,.\, 10^{-8}\, cM., \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7^a)$$

waarin de gevonden waarde 3,9 wegens de algemeenheid onzer beschouwingen voor alle stoffen bij benadering zal gelden — ten minste bij stoffen met niet al te samengestelde moleculen, waar ook de waarden van s_0 slechts weinig blijken te verschillen.

Berekenen wij nu de waarden voor s_0 bij Argon, Waterstof en Helium. De vroeger daarvoor opgegeven waarden zijn meest alle onnauwkeurig, eensdeels tengevolge der te hoog aangenomen waarde van N (nl. volgens PERRIN $6{,}82 \,.\, 10^{23}$ in pl. v. $6{,}0 \,.\, 10^{23}$), anderdeels tengevolge van onnauwkeurige onderstellingen aangaande b (bv. $b = 4m$), of niet zonder voorbehoud geldige formules, zooals bv. die voor de gemiddelde weglengte, waaruit dan s_0 werd berekend (n.l. $\pi N s_0^2 = v : l\sqrt{2}$).

Voor *Argon* wordt gevonden bij — 183° een vloeistofdichtheid $= 1{,}374$. Voor het moleculairvolume volgt hieruit $(39{,}88 : 1{,}374) : 6.10^{23} = 48{,}4 \,.\, 10^{-24}$. Aangezien de moleculen elkaar in dezen toestand nog niet tot den kortsten afstand zijn genaderd, moeten wij aannemen dat s_0 kleiner is dan de lengte-afmeting der kubusjes, waarvan het volume bovenstaand getal bedraagt. Wij hebben dus $s_0 < 3{,}64 \,.\, 10^{-8}$.

Ook kunnen wij s_0 berekenen uit $\beta_0 = b_0 : v_k = 0{,}305$. Daar nu $v_k = 39{,}88 : 0{,}5308 = 75{,}13$ is, zoo wordt $b_0 = 0{,}305 \times 75{,}13 = 22{,}92$. Het moleculairvolume is dus $38{,}2 \,.\, 10^{-24}$. Neemt men in dezen dichtsten toestand nog benaderd kubische distributie [1]) der moleculen

[1]) D.w.z. dat zelfs bij de grootste dichtheid de moleculen geen kleiner volume innemen dan s_0^3. Slechts bij onderstelling van volkomen bolvorm, en het geheel ontbreken van ondoordringbare invloedssferen (zie § 1) zou men kunnen aannemen, dat een kleiner minimumvolume dan s_0^3 mogelijk ware. Dit schijnt mij evenwel een physische onmogelijkheid, en — evenals de aanname eener schijnverkleining van b tengevolge van het gedeeltelijk samenvallen der afstandssferen — slechts

aan, dan wordt $s_0 \overline{\gtrless} 3,37 \cdot 10^{-8}$, hetgeen zeer goed met de zooeven berekende bovenste limiet overeenstemt[1]).

Voor Argon kunnen wij dus aannemen $\underline{s_0 = 3,5 \cdot 10^{-8}}$ cM.

PERRIN geeft hiervoor (Conseil Solvay, H.D. uitgave, p. 154), uit de weglengte berekend, de iets te geringe waarde $2,7 \cdot 10^{-8}$ op.

Wat *Waterstof* betreft, hier vindt men opgegeven voor de dichtheid bij het smeltpunt 0,086 (DEWAR)[2]). Derhalve $s_0^3 < (2,0152 : 0,086) : 6.10^{23}$, of $s_0^3 < 39,1 \cdot 10^{-24}$, $s_0 < 3,39 \cdot 10^{-8}$.

Daar de waarde van b_0 bij H_2 slechts bij benadering bekend is, zoo kan geen benedenste limiet worden opgegeven. De vroeger (Verslag van 8 April 1903) door mij op grond der VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking van het molecuul berekende waarde van b_0 is daartoe niet geschikt. Immers ik vond toen b_g nagenoeg onafhankelijk van de temperatuur, daarentegen b_0 toenemend met T, hetgeen wel niet waarschijnlijk is. Neemt men voor b_g aan de destijds gevonden waarde 0,000917, zoo vindt men met $b_k : b_0 = 1,2$ voor b_0 ongeveer 0,00076, derhalve $s_0^3 \overline{\gtrless} (0,00076 \times 22412) : 6.10^{23} \overline{\gtrless} 28,3 \cdot 10^{-24}$, of $s_0 \overline{\gtrless} 3,05 \cdot 10^{-24}$.

[Wij maken er hierbij nog eens op opmerkzaam, dat indien wij volgens de gangbare aanname $b = 4m$ hadden gesteld, en $b_0 = \pm 2m$ volgens de theorie der schijnbare verkleining van b, wij een veel te kleine waarde voor de benedenste limiet hadden gevonden].

Voorloopig kunnen wij dus voor H_2 aannemen $\underline{s_0 = \pm 3,2 \cdot 10^{-8}}$.

De uit onbekende gegevens berekende waarde $4 \cdot 10^{-8}$, welke ik ergens aangegeven vond, is dus iets te groot.

Voor *Helium* is door KAMERLINGH ONNES (Suppl. 21) gevonden $d = 0,15$ voor vloeibaar *He*. Dus is $s_0^3 < (3,99 : 0,15) : 6.10^{23}$, of $s_0^3 < 44,5 \cdot 10^{-24}$, derhalve $s_0 < 3,54 \cdot 10^{-8}$.

Neemt men voor b bij *He* aan de in Suppl. 21 aangegeven waarde 0,0007, dan is b_0 ongeveer $0,0007 : 1,12 = 0,000625$,

---

een mathematische fictie. Ook het bestaan van kristalnetten schijnt sterk tegen de aanname van een dichtere opeenhooging, dan met s_0^3 overeenstemt, te pleiten. Eer zou men daaruit tot het tegendeel kunnen besluiten.

[1]) Het ongelijkteeken > heeft nl. betrekking op de *mogelijkheid* dat de moleculen een iets kleiner volume kunnen innemen dan s_0^3.

[2]) Tot mijn spijt beschik ik niet over tabellarische werken als de nieuwste druk van LANDOLT und BÖRNSTEIN, *Recueil de constantes physiques* e. a, zoodat ik mij met deze eenigszins oude waarde van DEWAR moet behelpen. Van de in het Leidsche laboratorium bepaalde constanten aangaande verschillende stoffen is mij geen overzichtelijke resumtie bekend. Noch in het werk van KAMERLINGH ONNES en KEESOM over de toestandsvergelijking, noch in dat van KUENEN vond ik, tenzij incidenteel, opgaven van getallenwaarden van experimenteel bepaalde constanten.

derhalve $s_0 \overline{\gtrless} (0{,}00062^5 \times 22412) : 6.10^{23}$, d. i. $\overline{\gtrless} 23{,}35 \,.\, 10^{-24}$, of $s_0 \overline{\gtrless} 2{,}86 \,.\, 10^{-8}$.

Deze waarde is blijkbaar te klein; misschien moet de b-waarde, voor welke K. O. eerst (Comm. 102*a*) 0,00043 opgaf, en welke later tot 0,0007 werd verhoogd, nogmaals iets worden verhoogd.

Wij nemen dus voor *He* aan de middelwaarde $s_0 = \pm 3{,}2 \,.\, 10^{-8}$.

De waarde van PERRIN, nl. $1{,}7 \,.\, 10^{-8}$ (l. c.), is in elk geval te laag.

Uit bovenstaande voorbeelden blijkt, dat bij drie zulke verschillende stoffen als Argon (mol. gew. = 40), Helium (mol. gew. = 4) en het twee-atomige H_2 (mol. gew. 2) de waarden van s *zeer weinig verschillen.*

Ook bij berekening van andere niet te samengestelde stoffen blijkt s_0 zich zelden boven $4 \,.\, 10^{-8}$ te verheffen.

De gevonden waarden stemmen onverwacht goed overeen met de uit onze theoretische beschouwingen volgende waarde $\pm 3{,}9 \,.\, 10^{-8}$. Niet alleen de *orde* der grootte is dezelfde, maar zelfs de *numerieke* waarde is bijna identiek.

Letten wij er op dat eigenlijk $s_0 \,.\, (d : s_0)^3 = 3{,}9 \,.\, 10^{-8}$ is, zoo zou uit bv. $s_0 = 3{,}5 \,.\, 10^{-8}$ (bij Argon) volgen $(d : s_0)^3 = 1{,}11$, derhalve $d : s_0 = 1{,}04$. De middellijn van het molecuul zou dus *iets* kleiner zijn dan de evenwichtsafstand d der beide ladingen, hetgeen op een eenigszins uitgerekten vorm van het molecuul zou kunnen wijzen, doordat dan de *gemiddelde* middellijn s_0 iets kleiner zou uitvallen dan de afstand der middelpunten, waarin men zich de ladingen fictief geconcentreerd kan denken. Maar hoewel deze onderstelling, vooral bij twee-atomige moleculen, zeer waarschijnlijk is, zoo bestaat hieromtrent in verband met de niet absolute nauwkeurigheid der berekende waarden in het geheel geen zekerheid. Te meer daar ook andere invloeden in het spel kunnen zijn, waarvan wij slechts die der vrijheidsgraden noemen, waardoor de factor f wordt beïnvloed; en ook de invloed der afwijking van de aequipartitiewet, waardoor in (3) de factor f schijnbaar kleiner zou worden. Maar zelfs wanneer wij van den factor $(d : s_0)^3$ in (7*a*) afzien, blijft de overeenstemming tusschen de uit de aanname van electrische krachten berekende waarde van s_0 met de bij verschillende stoffen gevonden waarden, in verband met de VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking van het molecuul en den door mij gevonden temperatuurcoëfficient van $(b_g - b_0) : b_0$, opvallend groot.

Fontanivent sur Clarens, October 1914.

Natuurkunde. — De Heer DU BOIS biedt eene mededeeling aan uit het BOSSCHA-Laboratorium: *„De algemeenheid van het* ZEEMAN-*effect t. o. v. het* STARK-*effect bij kanaalstralen.”*
(Zal in het volgende zittingsverslag worden opgenomen).

Bij de rondvraag wijst de Heer L. E. J. BROUWER er op, dat verschillende manifesten, door geleerden van naam in hun qualiteit in verschillende landen gepubliceerd, den indruk wekken bij het groote publiek alsof de corypheeën der wetenschap, *op grond van hun wetenschappelijk denken,* tot de conclusie zijn gekomen dat militaire en fiscale afscheiding tusschen de nationaliteiten ter bescherming der hoogere cultuurbelangen noodzakelijk is.

Hij vraagt of de Akademie niet het initiatief zou kunnen nemen tot eene actie, opdat de Internationale Associatie der Akademiën zich te dezer zake uite.

De Voorzitter antwoordt dat het hem diep bedroefd heeft dat in dezen tijd banden, die de wetenschappelijke mannen verbinden, verbroken worden en de internationale samenwerking dreigt verloren te gaan.

Hij vertrouwt dat de Akademie later gelegenheid zal vinden voor het behoud en herstel dier samenwerking werkzaam te zijn.

De Heeren ERNST COHEN en H. KAMERLINGH ONNES betuigen hunne instemming hiermede en de Heer J. W. MOLL dringt er op aan dat te zijner tijd op deze zaak zal worden teruggekomen.

De Heer BROUWER zet nader zijne bedoeling uiteen.

De Voorzitter geeft den Heer MOLL de verzekering dat de zaak niet uit het oog zal worden verloren en antwoordt den Heer BROUWER dat wellicht beter door afzonderlijke personen dan door een lichaam als de Akademie iets kan worden gedaan om bij het publiek den indruk, waarvan de Heer BROUWER gesproken heeft, weg te nemen.

Voor de boekerij biedt de Heer L. BOLK een exemplaar ten geschenke aan van zijn boek: *„Die Morphologie der Primatenzähne. Eine weitere Begründung und Ausarbeitung der Dimertheorie. (Odontologische Studien II).”*

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

Op p. 592 regel 13 v. b. staat form. (4) lees form. (11).

Op p. 595 regel 10 v. b. *staat* 0°0012 lees 0°012 en is in noot (1) „schijnbare” door *werkelijke* en „werkelijk” door schijnbaar te vervangen.

(20 November, 1914.)

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 November 1914.

DEEL XXIII.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren J. CARDINAAL, JAN DE VRIES en F. A. F. C. WENT en van den Correspondent, den Heer C. J. J. VAN HALL, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Eene circulaire der Fransche Universiteiten aan de Universiteiten der neutrale landen naar aanleiding van het protest der Duitsche Universiteiten tegen de beschuldigingen, tengevolge van den tegenwoordigen oorlog tegen Duitschland ingebracht.

Voor kennisgeving aangenomen.

3°. Een bericht namens het Bestuur van den „*Circolo matematico di Palermo*" van het overlijden op 29 October l.l. van den stichter, Prof. Dr. G. B. GUCCIA.

Dit bericht is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

De Voorzitter wijdt eenige woorden van waardeering aan de nagedachtenis van Prof. A. WEISMANN, die sinds 1894 buitenlandsch lid onzer Akademie was en onlangs te Freiburg i/Br. is overleden. Spreker schetst de wetenschappelijke verdiensten van den overledene, in wien hij een der grondleggers van de evolutieleer huldigt.

Natuurkunde. — De Heer DU BOIS biedt eene mededeeling aan uit het BOSSCHA-Laboratorium: „*De algemeenheid van het* ZEEMAN-*effect t.o.v. het* STARK-*effect bij kanaalstralen.*"

Niettegenstaande verschillende pogingen [1]) was het niet gelukt den geringsten invloed van electrostatische velden op spectraallijnen van luminesceerende dampen aan te toonen totdat STARK [2]) bij de door kanaalstralen uitgestraalde lijnen van waterstof, helium en lithium zoodanig specifiek effect waarnam. Hierbij bereikte het veld, $\mathfrak{E}$, waarden van ruim 150 electrostatische eenheden, m. a. w. $\mathfrak{E}_m$, in electromagnetische eenheden, bedroeg ruim 45 kilovolt/cm.; de grootste splitsing, b.v. voor H_γ ($\lambda = 434{,}1$ $\mu\mu$) was daarbij ruim 2 $\mu\mu$.

Naar aanleiding hiervan vond W. WIEN [3]) toen weer een specifieke magnetische splitsing bij spectraallijnen van waterstof-kanaalstralen, en wel op grond der theoretische gelijkwaardigheid van $\mathfrak{E}_m$ met het vectorproduct $[\mathfrak{V}\,\mathfrak{H}]$ waarbij $\mathfrak{V}$, de maximumsnelheid in de kanaalstralen, 7700 kilometer per seconde bereikte en $\mathfrak{H}$, het magnetische veld, ca. 17 Kilogauss bedroeg. De waargenomen verbreeding was voor H van de orde 0,5 $\mu\mu$, derhalve zeer veel grooter dan die van het gewone ZEEMAN-effect, daar de normale splitsing in genoemd veld hierbij slechts ongeveer 0,03 $\mu\mu$ zou bedragen.

Voor zoover een oordeel thans reeds mogelijk is, staat men hier voor twee afzonderlijke, ongetwijfeld nauw verwante, verschijnselen, beide evenredig met het veld en waarbij de snelheid der ladingen van beteekenis schijnt te zijn. PASCHEN en GERLACH, die met een uiterst gevoelige methode tevergeefs naar een effect in kwikdamp ($\mathfrak{E} = 15$ kilovolt/cm.) zochten, merken terecht op dat daarbij geen

---

[1]) Zie o.a. G. F. HULL, Proc. Roy. Soc. **78** p. 80, 1907. P. ZEEMAN, Deze Versl. **19** p. 957, 1911; **20** p. 731, 1911. F. PASCHEN & W. GERLACH, Phys. Ztschr. **15** p. 489, 1914.

[2]) J. STARK en zijne medewerkers, Sitz.ber. Berl. Akad. **47** p. 932, 1913; Ann. d. Phys. **43** p. 965—1045, 1914; Phys. Ztschr. **15** p. 265, 1914; Verh. D. Phys. Ges. **16** p, 304, 1914. A. LO SURDO, Rend. Acc. Lincei (1) **23** p. 143, 1914; Phys. Ztschr. **15** p. 122, 1914. H. WILSAR, Gött. Nachr. 1914, p. 85.

[3]), W. WIEN, Sitz. Ber. Berl. Akad. **48** p. 70, 1914.

sprake kan zijn van een electrisch analogon van het eigenlijke ZEEMAN-effect. Dit toch treedt vrij algemeen op bij de emissie-, absorptie- en fluorescentielijnen van dampen en selectieve kristallen.

Theoretisch werd het vraagstuk reeds in 1899 door VOIGT [1]) behandeld; volgens hem zoude waarschijnlijk eene, zij het dan zeer geringe, electro-optische verplaatsing resp. splitsing, evenredig met $\lambda^5 \mathfrak{E}^2$ optreden, zoodat het dus voor de waarneming gunstig zoude zijn de waarde van die beide factoren zoo groot mogelijk te kiezen. Onlangs, echter vóór het bekend worden der proeven van WIEN, werden door WARBURG op grond der quantentheorie, door SCHWARZSCHILD daarentegen uit een a. h. w. zuiver attractorisch oogpunt formules afgeleid [2]). Volgens laatstgenoemden zoude eene splitsing evenredig met $\lambda^{7/3}\mathfrak{E}$, volgens eerstgenoemden eene verbreeding evenredig met $p^2\lambda^2\mathfrak{E}$ ontstaan, waarin p het serie-nummer voorstelt. De formules van GARBASSO, GEHRCKE en BOHR [3]) onderscheiden zich van die van WARBURG slechts in zooverre dat daarbij $p^2\lambda\mathfrak{E}$ als bepalende variabele, benevens andere numerieke factoren, optreden. De gelijktijdige invloed van een magnetisch en een electrisch veld werd theoretisch en ook proefondervindelijk bestudeerd door ZEEMAN, STARK, GARBASSO en GEHRCKE [4]).

Luminesceerende dampen geven uiteraard min of meer aanleiding tot een overgang van electriciteit, die b.v. bij de proeven van STARK ettelijke milliampères bedroeg. Het leek mij de moeite waard ten overvloede de werking eener zuiver diëlectrische verplaatsing te onderzoeken; hiervoor komt een goed isoleerend, selectief absorbeerend kristal in aanmerking, iets waarop trouwens ZEEMAN loc. cit. reeds wees. Onder de reeksen der indertijd bestudeerde stoffen [5]) is de robijn het meest aangewezen; de steen is niet hygroscopisch, isoleert uitnemend en heeft een gewonen brekingsindex $n_\omega = 1{,}769$ (voor $\lambda = 589\,\mu\mu$), derhalve $n_\omega^2 = 3{,}13$; naar analogie van kwarts mag men aannemen dat de diëlectriciteitsconstante nog heel wat grooter

---

1) W. VOIGT, Wied. Ann. **69** p. 297, 1899; Ann. d. Phys. **4** p. 197, 1901; Arch. Néerl. (2) **5** p. 366, 1901. Magneto- und Elektrooptik pp. 357, 380, Leipzig 1908; Gött. Nachr. 1914, p. 71.

2) E. WARBURG, Verh. D. Phys. Ges. **15** p. 1259, 1913. K. SCHWARZSCHILD, aldaar **16** p. 20, 1914.

3) A. GARBASSO, Phys. Ztschr. **15** p. 123, 1914. E. GEHRCKE, Phys. Ztschr. **15** pp. 123, 198, 344, 839, 1914; Verh. D. Phys. Ges. **16** p. 431, 1914. N. BOHR, Phil. Mag. (6) **27** p. 506, 1914.

4) P. ZEEMAN, Deze Versl. **19** p. 957, 1911. J. STARK, Verh. D. Phys. Ges. **16** p. 327, 1914. A. GARBASSO, Phys. Ztschr. **15** p. 729, 1914. E. GEHRCKE, Phys. Ztschr. **15** p. 839, 1914.

5) H. DU BOIS en G. J. ELIAS, Deze Versl. **16** pp. 635, 749, 878, 1908; Ann. d. Phys. **27** p. 233, 1908; **35** p. 617, 1911; **45** 1914.

is. In verband hiermede onderzocht SELÉNYI [1]) in het BOSSCHA-Laboratorium reeds den invloed eener elastische deformatie op de absorptielijnen van robijn, zonder echter bij eene drukking van 150 kg-gewicht/mm² eene waarneembare verandering te bespeuren, althans niet meer dan 0,02 $\mu\mu$.

De uitvoering der electrostatische proef werd jarenlang vertraagd door de onmogelijkheid kunstrobijnen van behoorlijke grootte te verkrijgen, tengevolge van een monopolistisch streven bij hunne fabricage. Eerst onlangs werd mij voldoende materiaal welwillend verstrekt; daaruit werden twee plaatjes ⊥ en ∥ de kristalas, van circa 3 mm. dikte, geslepen. Deze werden met lak gevat te midden van even dikke ebonietplaten. De aldus vervaardigde praeparaten bleken bij hevige afkoeling bestand tegen de ongelijkmatige inkrimping en ook gedurende korten tijd tegen hooge electrostatische spanning. Op de diëlectrische plaatjes werden aan weerszijden messingschijfjes bevestigd, die in het midden een spleetvormige opening hadden; zoodoende kon dus het al of niet optreden van een longitudinaal effect worden onderzocht. De verbinding met de electriseermachine, die een spanning van ruim 90 kilovolt vermocht te leveren, geschiedde door middel van uiterst dunne argentaanbuisjes in glazen buizen besloten. Het half met vloeibare lucht gevulde vacuumglas werd met een ebonietprop bedekt, die genoemde buisjes doorliet; het geheel bevond zich onder een exsiccatorkap; de vochtigheid in het laboratorium bedroeg trouwens zelden meer dan 30 tot 40%. Zoodoende kon het robijnpraeparaat korten tijd eene spanning van circa 60 kilovolt, of wel $60/0,3 = 200$ kilovolt/cm. $= 667$ electrostatische eenheden uithouden.

De absorptielijnen, en wel in hoofdzaak de twee sterkste lijnen R_2 en R_1 in het rood (691,8 en 693,2 $\mu\mu$) werden waargenomen in de eerste orde van een concaaf rooster (straal 181 cm., 5684 groeven per cm.), op de gewone wijze opgesteld. Hierbij kwam 1 $\mu\mu$ vrij juist overeen met 1 mm. en zoude eene verandering van de orde 0,005 $\mu\mu$ niet aan de waarneming ontsnappen. Er viel echter hoegenaamd geen invloed eener electriseering te bespeuren; althans bedraagt de verplaatsing of splitsing nog niet een honderdste van die van het magnetische longitudinaal effect in een veld van 50 kilogauss; immers hiervoor werd indertijd gevonden:

	R_2	R_1
As ∥ veld; tripletten met uiterste splitsing $d\lambda$:	0,37	0,43 $\mu\mu$.
As ⊥ veld; quadrupletten met uiterste splitsing $d\lambda$:	0,62	0,62 $\mu\mu$.

Een interferentiaalmethode zoude vermoedelijk een scherper criterium

[1]) P. SELÉNYI, Verh. D. Phys. Ges. 15 p. 290, 1913.

kunnen opleveren dan met het betrekkelijk geringe oplossingsvermogen van het rooster te bereiken valt; daartoe is het overeenkomstige fluorescentie-spectrum van den robijn bij zeer lage temperatuur wellicht geschikt; proeven hierover dienen echter tot een zonniger seizoen te worden uitgesteld. Met het oog op de beteekenis van dit onderwerp lijkt mij zelf de bepaling van minimumlimieten bij negatieve proeven niet van belang ontbloot.

Verder werd ook het neodymnitraat-hexahydraat ($Nd(NO_3)_3 . 6H_2O$) uit de reeks der zeldzame aarden onderzocht. Daartoe werd een natuurlijk monoklien plaatje $\perp$ op één der assen, van ruim 1 mm. dikte, tusschen twee zeer dunne dekglaasjes op de boven omschreven wijze met Canada-balsem gemonteerd. Waargenomen werd bij —190° de bandengroep in het rood, vroeger met I tot VIII genummerd (loc. cit. § 32). Wegens de mindere dikte van het praeparaat was het electrische veld hier nog sterker dan bij den robijn; het bleek echter ook zonder waarneembaren invloed op de absorptiebanden. Daarentegen vertoonen de banden VII en VIII (676,6 en 677,2 $\mu\mu$) in een longitudinaal magnetisch veld doubletten, wier splitsing het grootste indertijd waargenomen bedrag bereikt, te weten resp. $\delta\lambda = 1,0$ en 1,1 $\mu\mu$ voor 50 kilogauss.

Volledigheidshalve herhaalde ik de proef met een alcoholische oplossing van het zout in een cuvette, waarvan de platina-electroden op 2 cm. afstand stonden en op 100 volt potentiaalverschil werden gehouden. Bij 18° bedroeg de stroomdichtheid 75 milliamp./cm², in de strooperige oplossing even boven het vriespunt van aethylalcohol (—118°) 30 milliamp./cm². Ook een verdunde oplossing in amylalcohol (—134°) werd onderzocht. De in dit geval aanmerkelijk breedere en vervaagde absorptiebanden werden met een spectraaltoestel van zeer groote dispersie waargenomen; hun aspect veranderde bij stroomsluiting niet merkbaar; de snelheid van het kation is weliswaar onder deze omstandigheden nog maar uiterst gering.

Physiologie. — De Heer Wertheim Salomonson doet eene mededeeling: „*Graphische studiën bij verhooging der diepe reflexen*",

Het graphisch onderzoek der diepe reflexen in gevallen, waarin deze ziekelijk versterkt zijn, levert eenige niet geheel onbelangrijke resultaten op.

Niettegenstaande in de literatuur herhaaldelijk gewezen is op de verschillende wijzen, waarop zich de reflexverhooging uit, is men toch getroffen door de sterk verschillende curven die men aantreft.

Men vindt vermeld, dat bij reflexverhooging de drempelwaarde van den prikkel daalt. Maar verder worden mededeelingen gedaan over verkorting van de latente periode, over vermeerdering van den duur, de snelheid, de hoogte van de contractie; over verandering van den aard der contractie die clonisch of tonisch kan worden enz.

Bij mijn onderzoek hield ik mij in 't bijzonder bezig met de veranderingen in den vorm der spierverkorting of veelal van de spierverdikking.

Inderdaad werden daarbij, zooals te verwachten was, al de genoemde vormveranderingen in meerdere of mindere mate gevonden. Bij het beschouwen der verschillende curven leveren deze echter een zoo afwisselend beeld op, dat men zich niet tevreden kan stellen met de bloote mededeeling, dat bij sommige patiënten de eene curvenvorm, bij anderen weder een tweede curvenvorm wordt aangetroffen. Men vraagt zich af, hoe ze ontstaan, waarom bepaalde veranderingen in bepaalde gevallen worden aangetroffen, en welke eigenlijk de voorwaarden zijn, die tot bepaalde vormen aanleiding geven.

A priori is een vormverandering bij een verhoogden diepen reflex niet gemakkelijk denkbaar. Dat bij een verhooging der prikkelbaarheid de drempelwaarde daalt, past in onze denkwijze, vooral daar deze bij het klinische onderzoek gesteund wordt. Maar tegenwoordig wordt aangenomen, — en ik meen zelf tot deze opvatting een bijdrage geleverd te hebben, — dat de diepe reflexen, in physiologischen zin door een enkelvoudige contractie gevormd worden. Onder de physiologische vormveranderingen — dus niet door directe vergiftiging veroorzaakt — kennen wij eigenlijk alleen de afplatting, de verminderde stijlheid en hoogte en den verlengden duur, die bij vermoeienis in de enkelvoudige spiercontractiecurve optreden. Verder zijn ook de wijzigingen bekend, die door temperatuurverandering veroorzaakt worden. Wij kennen echter geen vergrootte hefhoogte of vermeerderde verkorting zoolang het een enkelvoudige contractie geldt.

Bij deze eenvoudige spiersamentrekking blijkt de duur buitengewoon constant te zijn en slechts zeer weinig van 0,20 seconden te verschillen. Bij één enkelen patiënt vond ik een duur van 0,28 seconde. Ik vermoed echter, dat die curve reeds tot een andere groep behoort.

Onder deze vooropstelling is het begrijpelijk, dat wij in gevallen van reflexverhooging, die zich duidelijk als zoodanig documenteeren door daling van de drempelwaarde van den prikkel, die juist in staat is een reflex op te wekken, somtijds curven kunnen verkrijgen als fig. 1, die haast niet of zelfs in het geheel niet van een normalen

reflex te onderscheiden zijn. Ik zou dezen vorm dan ook als den meest eenvoudigen willen aanduiden.

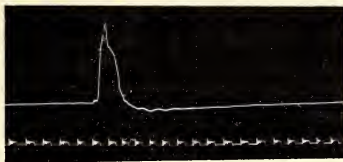


Fig. 1

Intusschen moet er op gewezen worden, dat deze eenvoudigste vorm veel minder vaak wordt aangetroffen dan de meer gecompliceerde vormen. Deze laatste zijn alle gekenmerkt door de eigenaardigheid, dat de curven meer dan een enkele verheffing vertoonen. Hierbij bestaat echter een zeer groote afwisseling.

Wenschen wij echter ook hier met den eenvoudigsten vorm te beginnen, dan zij de *enkelvoudige clonische reflex*, waarvan fig. 2 een voorbeeld is, genoemd. In dezen vorm is de enkelvoudige spier-

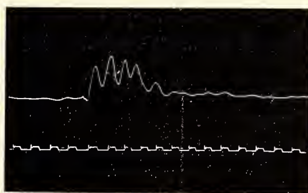


Fig 2.

contractie vervangen door een clonus, meestal van korten duur, uit een 4—6-tal schommelingen samengesteld, doch soms van langeren duur, zooals in fig. 3 te zien is. Deze vormen komen in die gevallen voor, waarin de mechanische en physiologische voorwaarden voor het tot stand komen van een clonus aanwezig zijn. In de eerste plaats zal dus de reflexprikkelbaarheid, in de tweede plaats ook de spiertonus vrij hoog moeten zijn; eindelijk zal het lichaamsdeel zich in een zoodanige houding moeten bevinden, dat niets het onmiddellijk ontstaan van den clonus in den weg staat. Wij treffen dezen vorm dan ook zoowel bij organische als functioneele afwijkingen aan. Bij deze laatste gevallen zal de tonus door actieve spierspanning kunnen vervangen worden, waardoor een doorloopende, veelal niet volkomen regelmatige clonus tot stand komt. De kort-

durende cloni zooals in figuur 2 daarentegen trof ik uitsluitend bij organische afwijkingen aan.

Tegenover deze beide groepen van reflexen kunnen wij de meer gecompliceerde vormen stellen. Deze zijn alle gekenmerkt door de eigenaardigheid, dat met de initiale enkelvoudige contractie het verschijnsel niet is afgeloopen, doch dat zich hetzij daarna, hetzij in onmiddellijke aansluiting daaraan nog een verkortingstoestand in de spier laat aantoonen.

Van deze groep kunnen wij minstens drie principieel verschillende vormen onderscheiden.

Fig. 4 moge als voorbeeld diënen. De curve is verkregen bij een patientje met chorea minor en vertoont een der afwijkingen die o.a. door GORDON, HEY en anderen zijn beschreven bij den St. Vitusdans. Wij zien hier na de initiale enkelvoudige contractie een tweede contractie optreden, ongeveer even hoog als de eerste. Zij begint wanneer de eerste geheel afgeloopen is, of zelfs iets te voren. De vorm der contractie is in dit geval ongeveer die van een „secousse musculaire simple." Ik heb echter bij datzelfde en bij andere patientjes met dezelfde ziekte ook wel een tonische nacontractie gezien. Van belang is, dat de latente periode voor deze contractie van de orde van 0,2 seconde is, een tijd die ongeveer overeenkomt met den kortsten tijd, die voor een centrale reactie op een peripheren zintuigprikkel gevonden wordt. In verband met den vermoedelijken zetel van het lijden bij chorea kunnen wij denken aan een centrale reactie. Nu komt het mij zeer waarschijnlijk voor, dat inderdaad de kniereflex en de overige diepe reflexen een centrale component hebben. Onder normale omstandigheden treedt deze geheel terug bij den invloed van uit het spinale reflexcentrum. Onder bepaalde omstandigheden, o.a. bij chorea, komt dit aandeel voor den dag. Ik meen dit centrale aandeel ook aansprakelijk te mogen stellen voor den *pseudo-kniereflex* van WESTFAHL, waarbij na een latente periode van ongeveer 0,2 seconden door een slag op de kniepees of de huid die deze bedekt, bij een tabeslijder toch somtijds een kortdurende quadricepssamentrekking ontstaat. Ik heb bij enkele lijders aan functioneele neurose eenige malen een kniereflex gezien zooals die welke in fig. 4 is weergegeven. Ik bezit hiervan geen curven, daar dit gewoonlijk de eerste reflex was die bij den patient opgewekt werd: werd de reflex opnieuw, of bij een later onderzoek opgewekt, dan was de cerebrale remming groot genoeg om de cerebrale component te onderdrukken. Bij de chorea is deze onderdrukking evenmin mogelijk als de onderdrukking der onwillekeurige choreatische bewegingen.

Curven, die op het eerste oog eenige overeenkomst met fig. 4 bieden en waarvan in fig. 5 een voorbeeld gegeven wordt, kunnen echter door geheel andere oorzaken ontstaan. Fig. 5 is afkomstig van een nagenoeg geheel verlamden lijder aan multiple sclerose. Hij is nog in staat om zijne sterk rigide beenen een weinig te

Fig. 3.

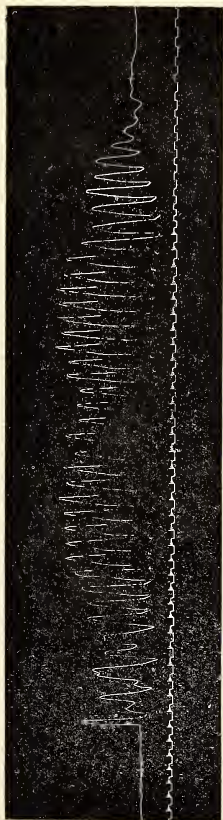
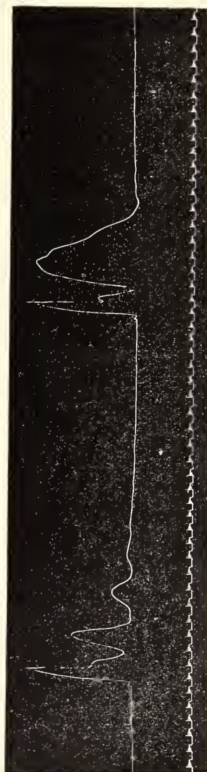


Fig. 4.



Fig. 5.



bewegen, uiterst langzaam en moeilijk. Zijn kniereflex toont een enkelvormige contractie gevolgd door een tweede en zelfs een derde, en in een ander geval door een enkele vrij langdurige intensieve contractie. Wij zullen deze wel zonder tegenspraak mogen aanduiden als een uiting van spinaal automatisme. Bij lijders met bijna volledige geleidingsonderbreking in het ruggemerg worden vaak schijnbaar spontaan of na geringe perifere prikkeling optredende ongewilde en niet-onderdrukbare bewegingen waargenomen. Vooral bij transversaalmyelitis ziet men ze optreden na een aanraking van het been, ja zelfs onder den invloed der koude lucht. Zij kunnen allerlei vorm aannemen. Het meest ziet men een optrekken van de beenen. Een enkel maal is het een strek-beweging. Het eigenaardige ervan is, dat juist een percussie van de kniepees veelal een strekbeweging doet ontstaan. Wij zullen later zien dat hierbij zeer gecompliceerde gebeurtenissen tot stand kunnen komen.

Bij sommige curven is het niet met zekerheid uit te maken of wij met een clonisch verschijnsel in engeren zin of wel met een automatisme te doen hebben. Als voorbeeld diene fig. 6. Voor een clonus

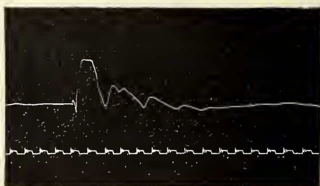


Fig. 6.

is de beweging wel wat langzaam, alhoewel dit op zich zelf nog geen reden is om clonus uit te sluiten. Waarschijnlijk bestaat hier een overgangsvorm: clonus en automatisme staan dicht genoeg bij elkander om een dergelijke opvatting toe te laten.

Nog op een andere wijze kan een nacontractie tot stand komen. In een vroegere mededeeling over verkortingsreflexen werd gewezen op het feit dat elke verkortingsreflex vergezeld werd door een tonusreflex, waardoor de spier haar tonus aan de nieuwe houding aanpast. Zoodra een beweging noodig is, moet ook daarvoor de tonus op de gunstigste grootte ingesteld worden. Daarom mag a priori reeds verwacht worden dat een tonus-reflex de constante begeleider zal zijn van elken diepen reflex. Bij de enkelvondige reflexcurven zien wij dikwijls, dat na afloop van de enkelvoudige samentrekking een geringe niveauverheffing in de curve voorkomt. Gewoonlijk is deze

echter bij flinke reflexverhooging zeer duidelijk en zij vormt dan een langzaam stijgende en dalende curve, die zich over een tijd van ongeveer 1 seconde uitstrekt. Het begin is als regel niet aan te geven daar dit reeds intreedt vóórdat de enkelvoudige begincontractie geheel is afgeloopen. Onder gunstige omstandigheden kan deze nacontractie een geheel glad verloop hebben. Gewoonlijk echter is deze nacontractie duidelijk clonisch (fig. 7). Dergelijke curven ontstaan

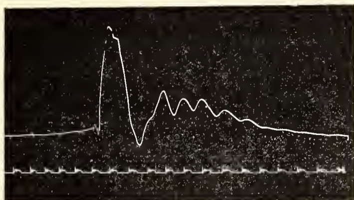


Fig. 7.

wanneer de tonus op zichzelf onvoldoende is om een clonus te doen ontstaan. Wordt echter onder invloed van den percussieslag op de pees de enkelvoudige contractie en de tonusreflex opgewekt, dan stijgt de tonus zoo sterk dat wel een clonus mogelijk is; deze verdwijnt echter onmiddellijk zoodra de tonusreflex afgeloopen is. Indien wij door een of ander middel den tonus verminderen, dan is de stijging van den tonus gedurende den reflex soms onvoldoende om een clonus tot stand te laten komen. Wij kunnen daarom in dergelijke gevallen geheel willekeurig een tonische of een clonische nacontractie verkrijgen: dit hangt slechts af van de wijze waarop wij den reflex opwekken. Ondersteuning van den voet, volkomen rust van de extremiteit vermindert den tonus; opheffing van de knie door de ondersteunende hand, sterkere buiging van het been kan den tonus zoo

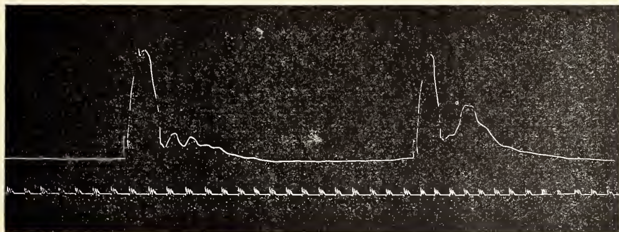


Fig. 8.

doen toenemen dat de reflectorische tijdelijke tonusverhooging een clonus toelaat. De figuur 8 geeft een op die wijze onmiddellijk na elkaar verkregen clonische en tonische nacontractie te zien.

Ik mag hieraan onmiddellijk toevoegen, dat deze opvatting een krachtigen steun vindt in het onderzoek zelf. Bij de patienten, die curven geven zooals hier bedoeld wordt, gelukt het in den regel alleen onder gunstige condities om een clonus op te wekken; bovendien is als regel slechts zelden een doorloopende clonus te verkrijgen. Wanneer de houding der extremiteiten niet zoo gunstig mogelijk genomen wordt, is de clonus niet te verkrijgen.

Aan de curven, die na de initiale enkelvondige contractie een tonische nacontractie vertoonen, sluiten zich eindelijk enkele curven aan die de eigenaardigheid vertoonen dat de nacontractie verreweg het belangrijkste en meest op den voorgrond tredende deel van den reflex uitmaakt. Dit geldt vooreerst voor de curven, die een *sterk verlengde nacontractie* laten herkennen. In Fig. 9 is een dergelijke curve aangegeven, waarin een bijna 5 seconden durende nacontractie te zien is. Hierbij doet de klinische waarneming onmiddellijk vermoeden dat dit geen automatisme is, doch een buitengewoon sterke tonusschommeling. Bij het opwekken van den reflex wordt het onderbeen geheel op de gewone wijze gestrekt en valt onmiddellijk geheel terug: de spier blijft echter sterk gespannen, en wij zien dat geleidelijk langzaam de spanning vermindert, tot deze weder normaal geworden is, hetgeen na 1—5 seconden het geval is. Dat wij hier met een tonusschommeling en niet met een contractie in engeren zin te doen hebben blijkt nog uit Fig. 10. Dit geeft een curve, die verkregen werd bij denzelfden patient, die ook Fig. 9 leverde. Wij zien de kurven van 2 reflexen, waarbij de 2de reflex opgewekt werd alvorens de eerste geheel afgeloopen was. Wij bemerken echter dat de initiale contractie even sterk is als bij den eersten reflex, en dat de tonus nog belangrijk toeneemt. De curve toont eenvoudig het beeld van een voor dezen patient gewone reflexcurve, zoodat een actieve spierspanning niet waarschijnlijk mag geacht worden. Ook de hypothese van een automatisme is niet aanlokkelijk, omdat wij ons een reflex, die daarvan in het geheel geen invloed zou hebben ondervonden, moeilijk zouden kunnen denken. Ten slotte leerde de klinische waarneming, dat bij dezen patient, die door een dubbelzijdig ziekteproces in zijn hersenen bijna geheel verlamd is, alle tonusschommelingen der spieren buitengewoon langzaam verminderen, en in karakter geheel overeenkomen met de nacontractie, die bij een kniereflex optreedt.

Bij een anderen patient met dubbelzijdige hersenaandoening deed

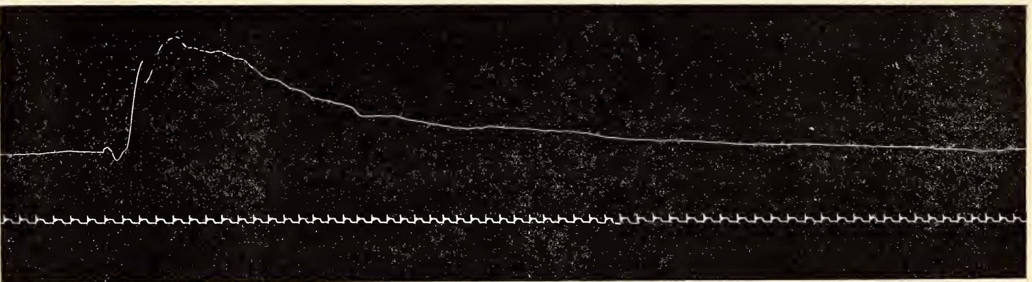


Fig. 9.

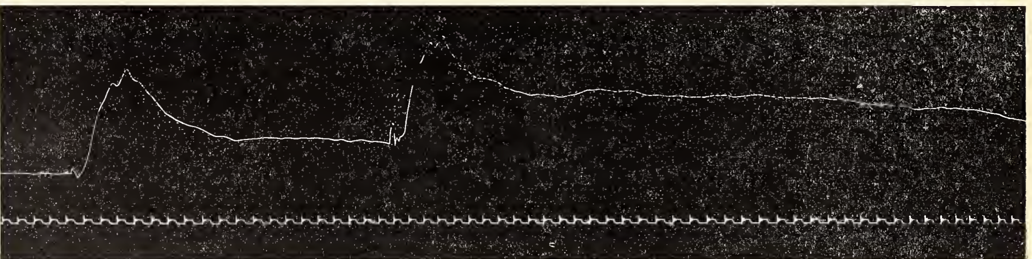


Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 12.

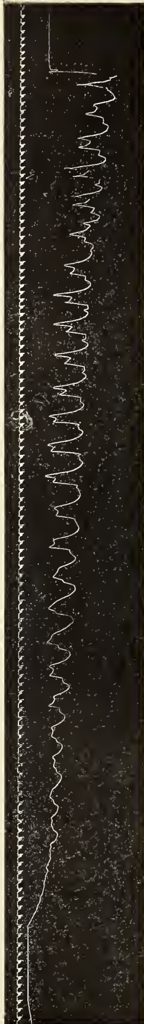


Fig. 13.

zich bij het opwekken van den kniereflex een reeks van eigenaardige verschijnselen voor. De drie laatste curven zijn van dezen patient afkomstig. Uit de bovenste curve fig. 11 zien wij dat de kniereflex gevolgd kan worden door een zeer intensieve nacontractie, waarop al dan niet clonische schommelingen met een frequentie van ongeveer 8 per seconde kunnen gesuperponeerd zijn. Onder bepaalde omstandigheden, hoofdzakelijk bepaald door de houding van het been en de wijze van ondersteuning daarvan tijdens het onderzoek, kon een reeks van automatische bewegingen verkregen worden welke een rhythmus van ongeveer $2^2/_3$ per seconde bezaten. Gelijktijdig bleven echter de clonische contracties met een rhythmus van 8 per seconde zichtbaar (fig. 12). Werd echter de houding door ondersteuning iets gewijzigd, dan bleef het verschijnsel langer voortduren, de snelle clonische contracties verdwenen geheel en al en er bleef slechts het eigenaardige automatische strekken van het been met een rhythmus van $2^2/_3$ per seconde over, dat dikwijls 30 seconden en langer aanhield (fig. 13).

Alle de bovenstaande curven zijn verkregen bij het registreeren van kniereflexen. Zij hebben echter een algemeene beteekenis, want ook bij andere diepe reflexen kunnen onder bepaalde omstandigheden soortgelijke veranderingen voorkomen bij reflexverhooging.

Anatomie. — De Heer C. WINKLER biedt eene mededeeling aan: *„Over een geval van afsluiting van de arteria cerebelli posterior inferior."*

J. P. 58 jaren, schilder, heeft, voordat zijn ziek zijn, 20 October 1912 begint, geen andere afwijkingen vertoond, dan *hartkloppingen* bij lichamelijke inspanning.

Hij begon op 12-jarigen leeftijd met het schildersvak en is daar steeds bij gebleven. Hij heeft in zijn jongelingsjaren veel gerookt, ook veel bier gedronken, ontkent echter elke Venerische infectie, ofschoon hij op 45 j leeftijd wegens strictura urethrae is behandeld. Zijn vader stierf aan longtering, zijn moeder aan geelzucht. De oudste *zuster* stierf aan een *beroerte*. Een *andere broer* heeft eveneens *een beroerte* gehad. Hij zelf is N^0. 6 van de negen kinderen. Hij huwde jong en heeft 5 gezonde kinderen.

Op 20 Oct. 's morgens te 8 uren werd hij *plotseling duizelig*. Hij moest op een stoel gaan zitten. Hij *werd niet bewusteloos*, maar kon niet meer loopen, omdat het r e c h t e r *been slap was*. Hij kon *niet spreken, niet slikken* en *zag dubbel*.

Voordat die aanval kwam had hij $^1/_4$ uur op geaccidenteerd terrein gewandeld, en was overigens bijzonder kalm geweest.

Hij werd wegens die duizeling in het hospitaal te *Pretoria* opgenomen. *Na 14 dagen* kon hij *weer* zoover *spreken*, dat men hem kon verstaan, ofschoon de stem nooit meer als te voren is geworden, ook *het slikken* ging toen *weer goed*.

Na 2 maanden begon hij weer met een stok rond te loopen. Hij kon sedert echter niet goed meer proeven. Het *dubbel zien* was ook *na 3 maanden* weer hersteld.

Hoofdpijn had hij vóór of tijdens die duizeling *niet* gehad. Hij had ook niet *gebraakt*, geen *singultus*.

Er bleven evenwel verschijnselen na, die er nog zijn en wel:

1e. prikkelingen (naaldesteken) in zijn rechter lichaamshelft en in zijn linker aangezicht.

2e. het was alsof een vlies over zijn linkeroog was geslagen.

3e. hij kon met zijn rechterhand geen kou en warmte onderscheiden.

4e. hij kan niet zonder stok loopen, omdat hij dikwijls duizelig wordt.

5e. hij kan niet in eens op zijde kijken of hij verliest zijn evenwicht.

6e. als hij plotseling (naar rechts vooral) ter zijde ziet, dan herkent hij de voorwerpen die terzijde van hem staan niet of niet dadelijk.

Overigens zegt pat. al sedert lang niet erg goed te hooren. Hij eet, drinkt en slaapt goed. Geen stoornissen bij mixtie of defaecatie.

Status praesens. Flink gebouwd man van middelbare lichaamslengte, goede voedingstoestand. Goede kleur van huid en slijmvliezen.

De linker *arteria temporalis* is gekronkeld, zichtbaar. Haar wand is stellig dubbel zoo dik als de rechter. Zij voelt gespannen aan.

Tong vochtig, niet beslagen. Nergens klierzwelling.

Pols 90 slagen p. minuut, regulair, aequaal.

Ademhaling abdominaal, 24 p. min. regelmatig.

Cor bij percussie normaal, bij auscultatie iets geaccentueerde 2de aortatoon. Pulmones normaal bij percussie en auscultatie. Geen afwijkingeu in 't abdomen vast te stellen. Urine: reactie zuur — geen albumen, geen glucose.

J. P. is goed georienteerd, weet in het Binnengasthuis te zijn, kent den juisten datum. Hij stelt niet heel veel belang in de omgeving.

Zijn geheugen is goed. Een getal van 6 cijfers wordt na 5 minuten correct gereproduceerd. Eenvoudige en zelfs ietwat moeilijke rekensommetjes worden uit het hoofd goed opgelost, $13 \times 14 = 182$.

De inwendige spraak is niet gestoord.

De uitwendige spraak is ietwat monotoon, weinig gearticuleerd.

De stem is heesch.

Het lezen is zonder eenige stoornis. Evenmin het schrijven, dat zeer net is.

Het hoofd heeft normale beharing en haargrenzen *Het wordt steeds iets naar rechts gedraaid* gehouden. Het gelaat is asymetrisch. De *linker wang* is *dikker* dan de rechter, *voelt warmer* aan en *is geïnjicieerd*. De linker slaapstreek prominee rt. De *linker oogspleet* is *nauwer* dan rechts. De *linker bulbus* staat naar boven.

De omvang van het hoofd is 59 cM.

Niet zelden ontstaat *een dwangbeweging* waarbij *het hoofd naar rechts* wordt geworpen. De oogen gaan dan eerst naar links en volgen dan langzaam het hoofd naar rechts.

De hersenzenuwen.

I. *Olfactorius.* De pat. deelt mede reeds lang voor zijn ziekte slecht te hebben geroken. Herkent rechts noch links eau de cologne, anijsolie.

II. *Opticus.* De visus (na correctie der hypermetropie + 3 D) beiderzijds I.

De fundus beiderzijds normaal. Het gezichtsveld eveneens.

III, IV, VI. Oogbewegingen. *De pupil is* links *iets nauwer dan* rechts, die normaal wijd is. Beiderzijds reageeren de pupillen op licht en op convergentie. *De linker oogspleet nauwer dan rechts. Lichte protrusie van den linker bulbus.*

Stand der bulbi ietwat divergent. In rust treden somwijlen *nystagmoiede bewegingen* op, gewoonlijk naar links en in horizontale richting. Bij fixatie verdwijnen zij. *In het donker nystagmus naar tinks.*

Convergentie goed, maar de rechter bulbus wijkt spoedig naar rechts af. *Geen dubbelzien.*

Blikbeweging naar *rechts* normaal, naar *links* met *nystagmoiede bewegingen* gepaard, die echter spoedig ophouden, *naar boven* en *naar beneden* is de blikbeweging eveneneens met nystagmus gecompliceerd.

Overigens is er geen paralyse van oogspieren.

Wanneer de patient naar voren ziet en men hem aanspoort *om iemand, die rechts van hem staat te fixeeren*, dan doet hij dit op de volgende wijze: Hij wendt het hoofd naar rechts. *Beide oogen blijven achter*, ja worden eerst één oogenblik naar links getrokken, eerst daarna *volgen zij langzaam de beweging van 't hoofd* en fixeert hij het gewenschte punt.

V. De N. trigeminus. Alle motiliteitsfuncties van kauwen enz. geschieden ongestoord

Daarentegen is er stoornis in de sensibiliteit.

De *tastzin* is beiderzijds ongestoord. Elke aanraking met penseel of met een wattepropje wordt, hoe gering ook, direct waargenomen.

Daarentegen is het pijngevoel *in het geheele linker trigeminusgebied opgeheven.* Het onderscheid tusschen kop en punt van een speld wordt niet aangegeven. Pijnlijke aanraking wordt nergens gevoeld in dit gebied. Rechts is het pijngevoel intact.

De *temperatuurswaarneming*, rechts intact, is links ook gestoord. Smeltend ijs wordt links wel als koud herkend, maar als minder koud dan rechts. Voor warmte-waarneming is er steeds verschil ten nadeele van links. De begrenzing van de linker analgesie (zie schema) is scherp tegen de mediaan-lijn, gaat over de kruin en loopt achter het oor (dat in de analgesie deelt) langs de kin heen, terug naar de middellijn, waar zij aansluit aan de analgetische rechter lichaamshelft (zie later).

De linker slijmvlieshelft der mondholte is eveneens analgetisch en de grens loopt over de mediaan'ijn der tong en ± over het midden van het palatum. Het palatum is gezwollen (zie later).

Diepe druk wordt links en rechts in het trigeminusgebied goed waargenomen Van den WEBER'schen passer worden beiderzijds bij ± 20 mM. afstand (verticaal) de beide punten onderscheiden. De localisatie is beiderzijds intact.

De cornea voelt rechts goed. Links is er tast- en pijnzin geheel opgeheven en een stukje smeltend ijs wordt op de linker cornea niet als koud gevoeld. Het cornea-reflex is opgeheven.

De linker gezichtshelft is hyperaemisch en gezwollen, voelt warmer aan, maar er is geen trophische afwijking aan die zijde.

VII. *De N. facialis* is beiderzijds intact. Alle mimische en willekeurige gelaats-innervatie vindt links en rechts op gelijke wijze plaats.

VIII*a*. *De Nervus cochlearis.* Het trommelvlies (Dr. VAN GILSE's waarneming) rechts normaal, links (na verwijdering van een cerumenprop) eveneens normaal.

De patient hoort reeds lang (vóór de duizeling) rechts niet goed.

Rechts gehoors-bovengrens beengeleiding (monochord STRUYCKEN): 15½ (norm. 13—14).

Gehoor-bovengrens luchtgeleiding idem 31 (norm. 14).
Links „ „ beengeleiding idem $15\frac{1}{2}$.
„ luchtgeleiding idem 31.

Fluisterstem. Rechts ± 8 cM.
Links lage zone ± 3 M.
hooge zone ± 5 M.

De patient hoort rechts:

SCHWABACH verkort. WEBER niet gelateraliseerd. RINNE links +, rechts —.

VIIIb. *De nervus vestibularis.* Koudwater-injectie.

Rechts geeft duidelijk nystagmus naar links. Bij de „wijsproef" is er in beide armen daarna ± geen afwijking.

Links evenzeer nystagmus naar rechts. Daarna geen afwijking bij de wijsproef met den rechter arm, wel met den linker arm, die naar buiten afwijkt.

IX, X, XI. De smaak is links en rechts niet gestoord. Subjectief zegt pat. op de punt van de tong minder goed te proeven.

De uvula is aan haar einde knodsvormig gezwollen, aan de linker bovenkant is een lidteeken. Zij wijkt naar rechts af.

De rechter arcus palatini staan lager dan links. Bij innervatie heffen beide bogen weinig (tengevolge der gezwollen uvula). Geringe Rhinolalia aperta.

Laryngoscopisch (Dr. VAN GILSE). Epiglottis opvallend klein. *Bij phonatie komt de rechter stemband ver over de middellijn.* Van den linker stemband is slechts een klein randje te zien, weggedoken onder den gezwollen valschen stemband. *De linker stemband staat geheel stil,* er zijn noch abductie- noch adductie-bewegingen. De rechter stemband beweegt goed.

Links zwelling in de streek van het arythenoid-kraakbeen en in den bodem van den sinus piriformis.

Een *volkomen verlamming van den linker N. accessorius der oblongata* wordt aangenomen.

De schouders worden goed geheven. M. trapezoides en M. sterno-cleido-mastoideus zijn niet geatrofieerd.

Het slikken is moeilijk, omdat, zooals de patient aangeeft, er links iets hapert.

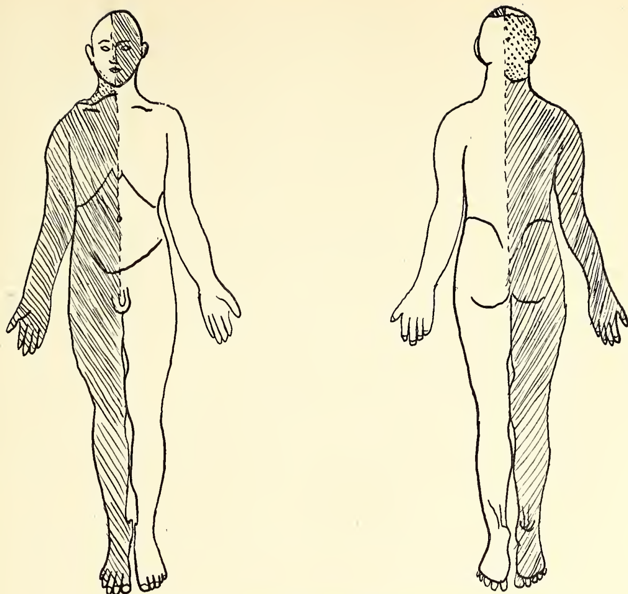
XII. *De N. hypoglossus.* De tong in rust normaal. Bij het uitsteken recht naar voren. Sterke tremulaties vooral aan de punt. Bewegingen in alle richtingen mogelijk. De innervatie van den mondbodem beiderzijds gelijk.

Hals en Romp. De houding van het hoofd is steeds naar rechts gewend. Overigens geen afwijkingen in de hals- en rompbewegingen. De wervelkolom is nergens pijnlijk. Pat. kan zich uit de liggende houding zonder hulp der armen in de zittende houding opwerken.

Sensibiliteit. De tastzin is rechts en links behouden, zelfs de geringste aanraking met watteprop of penseel wordt onmiddellijk waargenomen.

Daarentegen is over de rechterzijde *het pijngevoel volkomen opgeheven* met scherpe grens aan de ventrale en dorsale middellijnen. In het halsgebied en aan het rechter achterhoofd verminderd (zie schema gestippelde lijnen), is de onvolkomen stoornis scherp afgescheiden van de volslagen rompanalgesie en van het normaal voelend rechter trigeminus-gebied.

De temperatuurszin is rechts eveneens volkomen opgeheven. Onderscheid tusschen smeltend ijs en warm water wordt niet gemaakt. Een buisje met koud of warm water wordt nu eens koud, dan weer warm genoemd. Zoodra hij echter aan *de*



J. P. 59 j. ///// Volkomen Thermo-anaesthesie en Analgesie.
⁞⁞⁞⁞⁞ niet volkomen Thermo-anaesthesie en Hypalgesie.
November 1914.

rechter zijde met een warm voorwerp wordt aangeraakt, voelt pat. *een eigenaardige prikkeling bij den linker buitenooghoek en aan den linker neusvleugel.*

Overigens zijn de buikreflexen en cremaster-reflexen beiderzijds aanwezig.

Armen. Bij inspectie geen afwijking, flink ontwikkelde musculatuur, normale tonus beiderzijds. Alle bewegingen worden krachtig uitgevoerd. De dynamometer wijst Rechts 80, Links 65. Bij de top-neus- en top-top proef geen ataxie. Normale diadokokinese. De reflexen beiderzijds hoog.

De tastzin is beiderzijds intact.

De pijn- en temperatuurswaarneming is rechts volkomen opgeheven (zie schema) links intact.

De zenuwstammen zijn niet drukpijnlijk.

Het waarnemen van actieve en passieve bewegingen is bizonder goed. Beiderzijds wordt goed gelocaliseerd. Aan den passer van Weber worden de twee punten afzonderlijk herkend binnen de daarvoor bestaande schaal. Beiderzijds volkomen goede stereognosie.

Beenen. Bij inspectie geen afwijkingen. Flinke musculatuur met normalen tonus. Geen tremoren of meêbeweging.

Alle bewegingen worden met flinke en gelijke kracht beiderzijds uitgevoerd.

Geen bewegingsataxie bij kniehak-proef of bij het beschrijven van een kringetje.

Wel is er in actieve rust *lichte statische ataxie.* Bij staan met aaneengesloten voeten wankelt hij, dreigt om te vallen, veelal naar links. Bij het sluiten der oogen verergert het iets. Patient gaat wijdbeens, wijkt veelal naar links van de ganglijn af. Staan op een been is links noch rechts mogelijk, hinken is onmogelijk.

De patient loopt met eenigszins stijf gehouden romp.

Knie- en Achillespees-reflex beiderzijds normaal.

Voetzool-reflex rechts: plantair-flexie van alle toonen met afweerbeweging.

Links plantair-flexie der kleine toonen van de plantapedis op elke plaats en bij het bestrijken der tibia.

De *tastzin* is beiderzijds intact. Fijnste aanraking wordt waargenomen.

Pijnzin. Links normaal. Herhaaldelijk wordt daar met schrik en met diepe inspiratie op een speldeprik gereageerd, als bestond er een groote overgevoeligheid.

Rechts wordt nergens pijn waargenomen. Al gelukt het den patient somwijlen om bij inspanning der aandacht het onderscheid tusschen de aanraking met een speldekop en speldepunt waartenemen, zoo berust die onderscheiding niet op kennisneming van pijngevoel.

De uitwendige genitalia zijn rechts analgetisch ofschoon de grenslijn niet precies op de mediaanlijn maar iets meer naar rechts loopt.

De waarneming van warmte en kou is links intact, rechts opgeheven.

Beiderzijds worden *passieve standen* volkomen *juist* waargenomen. De *ruimtezin* is beiderzijds ongestoord. De *localisatie,* met vrij groote miswijzing, is beiderzijds goed.

De toestand van den lijder is in de maanden October en November onveranderd gebleven. Wassermann's reactie in het bloed werd negatief gevonden. Lumbale punctie is niet verricht.

Resumeerend vinden wij dus het volgende:

Gepaard met hevige vertigo, maar zonder bewustzijnsverlies, zijn op 20 October 1912, 's morgens te 8 ure verschijnselen ontstaan, die in het beeld der z.g. peracute bulbaire paralyse passen. Ten deele — de spraakstoornis, de slikstoornis, de slapte in het rechterbeen, het zien van dubbelbeelden, zijn zij snel verbeterd of genezen. Ten deele echter zijn zij blijvend geworden.

De meest belangrijke der residu-verschijnselen zijn:

a. Totale analgesie en thermanaesthesie in het huid- en slijmvliesgebied *door den linker N-trigeminus beheerscht* met behoud van tastzin, localisatie en der motiliteit in de trigeminus-spieren. Het cornea-reflex is opgeheven.

Deze analgesie alterneert met:

b. Volslagen analgesie en therm-anaesthesie in de rechter lichaamshelft. In het gebied der rechter bovenste cervicale wortels is deze stoornis onvolkomen. De tastzin, het diepe gevoel, de ruimtezin, localisatie en stereognosie zijn aan de rechter lichaamshelft ongestoord. Elke hemiplegische stoornis ontbreekt.

c. Volslagen verlamming van het linker strottenhoofd. Minder volslagen verlamming in de linker slikmusculatuur.

d. Een eigenaardige dwangstand van het hoofd naar rechts, samengaand met een dissociatie van de geconjugeerde beweging van de oogen en het hoofd naar rechts. Wordt deze beweging uitgevoerd, dan kunnen de oogen haar niet volgen. Zij slaan eerst naar links, volgen dan langzaam de hoofdbeweging naar rechts, zoodat de lijder niet onmiddellijk de terzijde staande voorwerpen kan herkennen, wegens de gebrekkige instelling der oogen.

e. Een geringe mate van statische ataxie.

Deze stoornis berust zonder eenigen twijfel op een afsluiting in de arteria cerebelli posterior inferior en een verweeking (eventueel cyste) in het latero-dorsale gebied der linker helft van de medulla oblongata.

Door SENATOR[1]) is die stoornis het eerst beschreven en gewaardeerd, later is zij door WALLENBERG[2]) en MARBURG[3]), die zich om de pathologie der med. oblongata zeer verdienstelijk hebben gemaakt, nauwkeurig ontleed. Bij RUDOLF BRUN[4]) kan men een vrij volledig overzicht vinden van de literatuur, waarop ik hier niet zal ingaan.

De meêdeeling van dit geval vindt plaats, omdat het in klinisch opzicht een buitengewoon zuiver geval is.

Een paar opmerkingen zal ik mij er over veroorloven. Voordat de arteria vertebralis zich met die der andere zijde tot arteria basilaris heeft vereenigd, geeft zij aan de medulla oblongata meerdere takjes af. Van die takjes zijn voor ons belangrijk de art. spinalis dorsalis en de art. cerebelli posterior inferior. Zij ontspringen aan weêrskanten uit een gemeenschappelijk takje der art. vertebralis aan de voorzijde der oblongata. De art. spinalis dorsalis loopt dan op de laterale oblongata-vlakte naar beneden en voorziet het caudale gedeelte der m. oblongata. De art. cerebelli stijgt tusschen het corp. restiformis en de oliva inferior omhoog, voorziet door loodrecht van haar ont-

1) H. SENATOR. Zur Diagnostik der Nervenkrankungen in der Brücke und in dem verlängerten Mark. Arch. f. Phych. Bd. 14. 1883. p. 643 ff.

2) ADOLF WALLENBERG. Acute Bulbär-affection (Embolie der arteria Cerebellaris posterior inferior sinistra). Arch. f. Phych. Bd. 27. 1895 p. 504 ff. en

WALLENBERG. Anatomischer Befund in einem als Embolie der art. cerebellaris posterior inf. sinistra beschriebenen Falle. Arch. f. Ps. Bd. 34. 1901. S. 923.

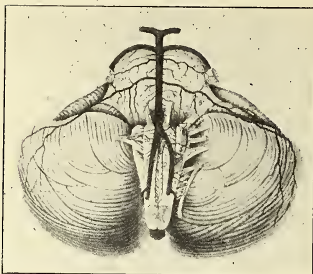
3) R. BREUER und OTTO MARBURG. Zur Klinik und Pathologie der apoplectiformen Bulbärparalyse. Arbeiten aus dem neurologischen Instituten der Wiener Universität (OBERSTEINER) Bd. IX. 1902. p. 181.

4) RUDOLF BRUN. Ein Fall von doppelseitigen symmetrischen Erweichungssystem im verlängerten Mark.

Arbeiten aus dem hirnanatomischen Institute der Universität in Zürich. Bd. VI 1912. S. 270—400.

Schema der voedende vaten van de medulla oblongata volgens Duret.

(Archives de Physiologie. 1873. Tome V. Planche VIII).



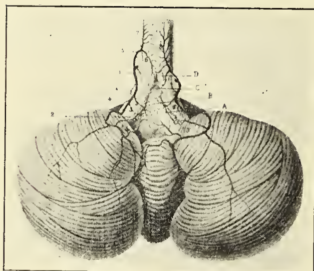


Fig. I. *A.* Art. cerebellaris posterior (inferior).
B. Art. cerebellaris media (inferior anterior).
C. Art. cerebellaris superior.
D. Art. cerebellaris posterior.
1. Art. radicularis (N. accessorii spinalis).
2. Art. spinalis anterior.
3. Art. radicularis (N. X et N. IX).
4. Art. auditiva spinalis (N. VII et N. VIII).
5. Art. radicularis N. VI.
6—7. Arteriae fossae supraolivaris.
8. Arteria auditiva interna (uit *B*).
9. Art. N. V.
10. Art. radicularis N. XII.

Fig. II. *A.* Plexus chorioideus.
B. Tela chorioidea.
C. Foramen Morgagni.
D. Clavus.
1. Arteria cerebelli posterior inferior.
2—4. Takjes dezer arterie.
5. Arteria spinalis posterior.
6—8. Takjes dezer arterie.

springende takjes de latero-dorsale afdeeling der m. oblongata in het proximale eind en verlaat dan het corpus restiforme om de distale helft der basale cerebellum-lamellen van bloed te voorzien.

Het besproeiingsgebied der art. cerebelli inferior posterior ligt dus in de latero-dorsale afdeeling der med. oblongata proximaal van dat der art. spinalis dorsalis.

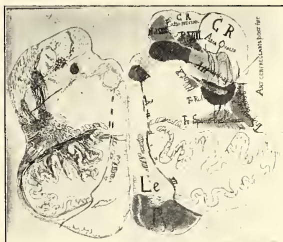
De N. Octavus ligt proximaal van het besproeiingsgebied.

De grens tusschen pons en oblongata vormt de proximale grens van dit gebied, ongeveer dus daar waar het distale einde van den Nucleus N. VI is te vinden. Caudaal wordt het begrensd door den N. ambiguus, wiens caudale einde door de art. spinalis dorsalis wordt voorzien. De ventrale grens wordt ongeveer door de olijfkern bepaald. De dorsale door de kernen in den bodem die hun eigen

arterie-voorziening bezitten. De mediale door kern en uittredende wortels van den N. XII.

Een blik op een topographischen kaart der medulla oblongata leert, dat in het besproeiingsgebied der art. cerebelli posterior inferior zijn gelegen:

Fig. III. Schema van de omgeving van de in frontale snede getroffen art. cerebelli inferior.



a. dat gedeelte van den tractus spinalis N. V, dat tegenover de bovenste helft der oliva inferior in caudale richting loopt. De sensibele kern van die zenuw en haar motorische kern vallen er buiten.

b. het z.g. „aberrirendes Seitenstrangfeld" waarin de spino-thalamische (EDINGER's) baan, de rubro-spinale (MONAKOW's) baan en de ventrale spino-cerebellare (GOWER's) baan zich bevinden.

c. het proximale einde van den N. ambiguus, d.w.z. de ventrale kern van den N. IX, X en ten deele ook van den N. X, alsmede de uittredende wortels dezer zenuwen.

d. de binnenste afdeeling van het Corpus restiforme (MONAKOW's I. A. K.) met den zich daarin bevindenden neerdalenden wortel van den N.VIII.

Bovendien grenst nog onmiddellijk aan dit gebied de Nucleus dorsalis N.X, meer speciaal de tractus solitarius met zijn kernen en breidt het zich mediaalwaarts inderdaad zoover uit als de radices N. XII de formatio reticularis grisea afgrenzen, dan behoort ook de tractus vestibulo-spinalis er toe.

Voorts moeten tot dit besproeiingsgebied de caudale basale cerebellum-afdeeling gerekend worden.

Blijkens de verschijnselen is dit dorso-laterale oblongata-gebied aan de linker zijde vernield.

Als meest op den voorgrond te stellen afwijking is er:

I. *Alterneerende gewaarwordings-verlamming voor pijn en thermische prikkels, links in het door den N. V beheerschte gebied, rechts over de geheele lichaamshelft met uitzondering van het Trigeminus-veld.*

Tastzin, ruimtezin, localisatie, waarneming van passieve of actieve bewegingen, stereognosie, vinden op normale wijze plaats.

De dissociatie in deze waarnemingen — en de literatuur bewijst dat zij meermalen gevonden is — is merkwaardig genoeg. De pijnwarmtegeleiding in het geheele trigeminusgebied moet dus wel in den tractus spinalis dezer zenuw worden gezocht, die in de proximale oblongata is onderbroken. De tastindrukken kunnen nog langs den N. sensibilis N. V, die (evenals de N. motorius en zijn radix mesencephalicus) ongedeerd is, hun weg vinden. Merkwaardig is, dat het cornea-reflex verdwenen is en dat de cornea niets waarneemt. Vermoedelijk bezit de cornea — geen tastlichaampjes en geen haren — geen inrichtingen voor den tastzin.

Voor de geleiding der pijn- en thermische prikkels der rechter lichaamshelft wordt de onderbreking van de spino-thalamische baan der linker zijde verantwoordelijk gesteld.

De door de laesie niet bereikte lemniscus medialis — de lange achterwortelvezels hebben in de kernen van GOLL en BURDACH hun einde gevonden en de uit die kernen ontsprongen vezels hebben zich door de decussatio lemnisci heen daarin voortgezet — bepalen het intact zijn van het diepe gevoel (stereognosie, ruimtezin, waarneming van passieve en actieve beweging der rechter lichaamshelft).

Men neemt gewoonlijk aan dat de fijne vezels in de randzone van LISSAUER, hun impulsen brengen in de vezels der spongiosa van de formatio ROLANDO, en door de substantia gelatinosa en de cellen van GIERKE heen opgenomen worden door de *terminale* cellen, die tegen de substantia gelatinosa aan zijn gelegen.

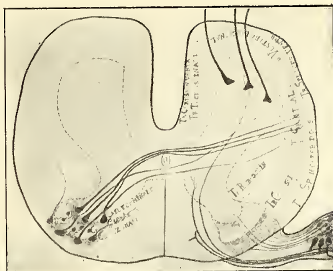
De axonen dezer cellen zouden zich dan in de voorste (en achterste) commissuur kruisen (CAJAL) en hun weg in den zijstreng als tractus spino-thalamicus voortzetten.

Juist door de ervaringen van soortgelijken aard als het hier beschreven geval is de tractus spinothalamicus met de functie bekleed, van de pijn- en thermische impulsen te geleiden,

Anders is het met den tastzin. Tastimpulsen treden eveneens in de fijne vezels der zone van LISSAUER binnen, maar kunnen daar dadelijk op de randcellen der spongiosa van de formatio ROLANDO — de *zonale* cellen — overgaan. Hun axonen kunnen zoowel door de achterstrengen als door de zijstrengen derzelfde en der overzijde heen omhoog gaan, ja, waarschijnlijk zijn die voortzettingen zoo diffuus in den mantel

van het ruggemerg verdeeld, dat zoolang er nog maar een stukje van staat, de geleiding dier impulsen mogelijk blijft. In de linker oblongata-helft zijn zoowel in den lemniscus medialis als in de

Fig. IV. Schema van de Lissauer'sche Randzone en van de substantia Rolando met den oorsprong van den tractus spino-thalamicus.



mediale gedeelten der formatio reticularis grisea vezels genoeg voorhanden om de voortleiding der tastindrukken uit de rechter lichaamshelft mogelijk te maken. De tastzin der rechterzijde blijft dus ongestoord.

II. De verlamming der linker slikspieren (zeer verbeterd) en de blijvende verlamming der linker strottenhoofdspieren sluit zich als een bijna noodzakelijk verschijnsel daarbij aan. De ventrale (motorische) kern der IX^{de}, X^{de} en XI^{de} zenuw is door de laesie vernield.

Of de dorsale vaguskern geleden heeft is een vraag op zichzelf. De smaak is thans weinig of nauwelijks links gestoord. Zij die den tractus solitarius aanzien als voortzetting van centripetale glosso-pharyngeus-vezels — wat hij ten deele stellig is — en in hem een baan voor de geleiding van smaakimpulsen zien, zullen geneigd zijn om hem als niet gelaedeerd te beschouwen.

Daarentegen overschrijdt de analgesie het gebied van den N. trigeminus in de streek van het oor en is pijn en warmte in den van den N. X afhankelijke huidtak gestoord, wat in verband met de vernieling der uittredende wortels dezer zenuw begrijpelijk is.

III. De dissociatie der geconjugeerde beweging van de oogen en het hoofd naar rechts.

Ik acht dit verschijnsel het gevolg ervan, dat links een gedeelte van de portio interna corporis restiformis is vernietigd. Daarin bevindt zich de radix descendens N. VIII. Zij bevat de neerdalende wortel-

vezels van den N. vestibularis, die in hooger niveau, dan dat, waarin de haard ligt, binnentreedt. Niet geheel — BARANI's koudwaterreactie toont aan dat er nog vestibulair-impulsen op het dubbeloog aankomen — maar gedeeltelijk, is dus de N. vestibularis weggevallen.

De invloed van het eenzijdig wegvallen van den vestibulair tonus op het dubbeloog is bekend. Tijdelijk gaat bij mensch en dier, het gelijkzijdig oog naar beneden binnen, het contralaterale naar boven buiten. Zij wijken dus af in een aan de laesie tegengestelde richting.

In dit geval is echter die oogendwangstand gecompenseerd, o.a. door een scheefstand van het hoofd. Het bewegingsmechanisme voor het dubbeloog is daardoor in een anderen evenwichtstoestand gekomen als in de norma het geval is. Daarin heerscht een innervatie-tendens om de twee oogen meer dan gewoonlijk naar links te richten. Dit mechanismus is reflectorisch, door de oefening die tot compensatie geleid heeft, op deze wijze afgestemd geworden.

Zoodra de wil het bewegingsmechanisme van het dubbeloog, dat aan de hoofdwending onafscheidelijk is vastgekoppeld, gebruikt, en de draaiing van het hoofd naar rechts beveelt, zal hij gedwongen zijn een ander mechanisme dan in de norma bestaat, te benutten.

De overwegende innervatie-tendens om de oogen links te wenden komt in wedstrijd met den impuls tot rechts draaien. Die wedstrijd komt tot uiting in het feit, dat eerst een slag der beide oogen naar links komt en daarna eerst langzaam de uiterste stand naar rechts wordt bereikt.

Het gevolg is dat de instelling der oogen op rechts staande voorwerpen niet synchroon met de hoofddraaiing is. Deze voorwerpen worden zoolang de gebrekkige instelling duurt, dus niet onmiddellijk herkend.

Ditzelfde is ook bij de hoofdwending naar links het geval. Daar echter gaat geen slag van het dubbeloog naar links vooraf. Reflectorische en wilsbeweging summeeren dan elkaar, de oogen gaan te snel en wederom is het herkennen van links staande voorwerpen niet dadelijk in den haak, al komt het veel sneller terecht, dan bij het zien naar rechts.

Eindelijk in de IV^{de} plaats is er de statische ataxie, die onze lijder vertoont en die afhankelijk kan zijn hetzij van onderbreking in rubro-spinale of vestibulo-spinale banen, hetzij van de verweeking, die zich aan de basis van het cerebellum zal bevinden, hetzij van beide.

Alle verschijnselen te samen wijzen echter op plotseling ontstane buiten werking stelling van het door de arteria cerebelli posterior inferior besproeide gebied.

Dierkunde. — De Heer WEBER biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. K. KUIPER Jr. uit het Physiologisch Laboratorium der Universiteit van Amsterdam: *„De physiologie van de zwemblaas der visschen"*

(Mede aangeboden door den Heer L. BOLK).

I. *De zwemblaas als hydrostatisch orgaan.*

Men is langen tijd van meening geweest dat visschen, die een zwemblaas bezaten, in staat waren den inhoud daarvan door spierwerking te veranderen, en zoodoende hun soortelijk gewicht binnen zekere grenzen naar willekeur te regelen.

Wanneer de visch naar dieper waterlagen wenschte te dalen zou hij door vermindering van zijn zwemblaasinhoud zijn S.G. kunnen verhoogen. Om uit de diepte op te stijgen naar de oppervlakte behoefde hij slechts de spieren in den zwemblaaswand te ontspannen; de gassen in de blaas zetten zich uit en door deze voluumvermeerdering werd het dier omhoog gevoerd.

Deze meening, die vooral door BORELLI werd gevestigd en zonder voldoende proefondervindelijk gegrond te zijn eenige eeuwen de heerschende bleef, werd in de tweede helft der 19e eeuw voor onjuist verklaard door A. MOREAU. Eenige eenvoudige doch vernuftige proeven gaven hem de overtuiging dat van verandering in het S.G. door actieve spierwerking geen sprake was.

Een visch, die in een fijne metaaldraadkooi gevangen, onderworpen wordt aan veranderingen in den druk op 't water waarin hij zich bevindt, gedraagt zich volkomen gelijk aan een Carthesiaansch duikertje.

Hij liet een visch rondzwemmen in een hermetisch gesloten, geheel met water gevuld glazen vat. Door de stop stak een omgebogen glazen buisje waarin de watermeniscus bij bodemligging van den visch zich op een bepaald punt bv. bij A bevond. Wanneer de visch nu omhoog zwom schoof de meniscus langzaam vooruit, d.w.z. bij de vermindering van de waterkolom die op den visch rustte, vergrootte deze zijn volumen. Daalde de visch weer naar den bodem, dan trok de meniscus weder tot A terug. Zulke meniscusschommelingen vertoonden zich niet als visschen zonder zwemblaas in het vat werden gedaan. Daar de voluumveranderingen steeds synchroon waren met de verticale verplaatsingen, moest MOREAU wel besluiten dat ze passief waren.

Naar MOREAU's meening kon de visch zich dus niet van zijn zwemblaas bedienen om zijn S.G. te veranderen overeenkomstig de behoeften

van zijne voortbeweging. Het bleek aan Moreau echter in zijn verdere proefnemingen dat de visschen wel in staat zijn het gasgehalte in de blaas langzaam te wijzigen. En wel geschiedt dit zoo dat de visch zijn S.G. aanpast aan de waterlaag waarin hij zich bevindt. Hij tracht in die waterlaag zwevende te blijven. Brengt men hem in dieper water, waar dus grooter druk op hem rust, dan vermeerdert hij de spanning der zwemblaasgassen. Het volume dat door den vermeerderden buitendruk kleiner was geworden, wordt weer grooter tot het S.G. weder 1 is in de laag waar de visch zich nu bevindt.

Wordt de visch plotseling aan de oppervlakte van het water gebracht dan kunnen er twee dingen gebeuren; is de visch een physostoom dan laat hij door den ductus pneumaticus, die de zwemblaas met den oesophagus verbindt, zooveel gas ontsnappen, als noodig is om hem in de bovenste waterlaag in evenwicht te brengen; is de visch een physoclist, en mist hij dus de bovengenoemde veiligheidsklep, dan kan hij zich door langzame resorptie van het teveel aan gas, in evenwicht brengen met zijn nieuwe waterlaag. In den natuurstaat zal dus iedere visch volgens Moreau een bepaalde diepte in het water hebben waarop hij bij voorkeur leeft. Dit vlak wordt door hem „plan des moindres efforts" genoemd.

Latere onderzoekingen van Charbonnel-Salle, Baglioni en Guyénot versterkten Moreau's theorie. Slechts Jaeger acht de opvatting van Borelli niet afdoende weerlegd.

Baglioni, zich aan Moreau's zijde scharend, vestigt de aandacht op de zwembewegingen welke een visch uitvoert als hij onder hooger of lager druk gebracht wordt, dan waaraan hij was aangepast. Hij ziet daarom in de zwemblaas behalve een hydrostatisch orgaan een zintuig waardoor de visch in staat is drukveranderingen waar te nemen.

Jaeger verklaart zich door de proeven van Moreau en Charbonnel-Salle niet overtuigd en stelt den eisch dat de meniscusveranderingen van het water in de proef van Moreau precies overeen zullen stemmen met de physische volumeveranderingen van de zwemblaas tijdens verplaatsing naar een ander niveau. Dit laat zich, zooals vanzelf spreekt, niet zoo eenvoudig aantoonen. Jaeger tracht door de volgende proef te bewijzen dat de visch door actieve spiercontracties zijn volume beïnvloedt. Hij herhaalde de tweede proef van Moreau, maar gebruikte een visch, die door aether verdoofd was, en dus op de zijde naar den bodem van het glazen bassin zakte. Wanneer 't dier weer bijkwam, richtte het zich langzamerhand weer op, zonder eenige vinbeweging en tegelijk verplaatste zich de meniscus in de capillaire buis naar voren.

Guyénot trekt tegen deze opinie van Jaeger te velde en tracht

duidelijk te maken dat zoowel de feiten als de interpretaties in JAEGER's studie onjuist zijn.

Daar het mij voorkwam dat het onderzoek van beide auteurs methodische gebreken vertoonde, besloot ik een contrôle-onderzoek in te stellen. Het viel niet moeilijk de algemeene verschijnselen, die MOREAU, BAGLIONI e. a. bij visschen, welke onder veranderden druk leven, beschreven hadden, te bevestigen.

Ik kon vaststellen dat verschillende visschen op een drukvermindering van 1—2 cM. kwik bleken te reageeren. Reeds vóór die vermindering zoo groot is dat een op den bodem der proefflesch rustende visch er door omhoog werd gedreven, kon aan de onrustige vinbewegingen van het dier worden vastgesteld, dat het op de vermindering van druk reageerde.

Bij proeven zooals die door JAEGER en GUYÉNOT werden genomen, konden zoo bleek mij, fouten insluipen die de resultaten volkomen vertroebelden, fouten die door geen der beide schrijvers in aanmerking genomen en in rekening gebracht schijnen te zijn.

De voornaamste fout was wel de afwezigheid van contrôle op temperatuurswisselingen in het water tijdens den proefduur. Een groote glazen flesch waarin een omgebogen capillair hermetisch is bevestigd moet noodzakelijk als waterthermometer gaan werken. Wanneer het water in de flesch niet volkomen denzelfden warmtegraad bezit als de omgeving dan zullen vrij groote meniscusverplaatsingen optreden die volstrekt geen gevolg zijn van de aanwezigheid van een visch in de flesch.

In de genomen vóórproeven zonder visch bleek duidelijk dat inderdaad zulke meniscusverplaatsingen optraden door temperatuurschommelingen. Daarmede waren dus de resultaten zoowel van JAEGER als van GUYÉNOT volkomen krachteloos geworden, zoodra de proeven waarop ze betrekking hadden eenigszins van langen duur waren (b.v. een kwartier of langer).

Het kwam er dus maar op aan middelen te vinden om den invloed van de temperatuur te kunnen uitschakelen.

Daarom werd de flesch die als volumemeter diende tot aan den hals in een groot waterreservoir geplaatst, waaruit de flesch zelf ook gevuld werd. Dit bleek echter geen afdoende verbetering. Veranderingen in de temperatuur. van het locaal waarin de proeven geschiedden deden steeds het water eenigszins mede veranderen. Daarom plaatste ik een tweede precies gelijke flesch naast de eigenlijke proefflesch. Daarin kwam geen visch. Ze diende alleen als contrôle. Voor en na de proef werd met een fijnen BECKMANN'schen thermometer de temperatuur van het water in beide flesschen en in

het groote reservoir, waarin ze stonden, opgenomen. Zoo kon worden nagegaan of de veranderingen die de twee menisci vertoonden, aan temperatuursschommelingen konden worden toegeschreven of niet.

Bij mijn proeven bleek mij dat actieve voluumveranderingen bij visschen wel degelijk optreden, zij 't ook op geheel andere wijze dan door BORELLI c. s. werd ondersteld. Er traden n.l. langzame meniscusverschuivingen op die niet parallel liepen met verplaatsingen van den visch in 't horizontale vlak. De meniscusverplaatsingen in de proefflesch konden niet worden verklaard door uitzetting van het water tengevolge van warmteproductie door den visch, want in alle proeven stemde de temperatuur in proefflesch en contrôleflesch steeds overeen. Waardoor kunnen deze volumeveranderingen bij den visch, die weliswaar nooit zeer groot zijn, nl. tot $\pm 0.3\%$ van zijn lichaamsvolume, worden veroorzaakt? Aannemelijke verklaringen zou men kunnen vinden in 1°. verandering van den tonus der lichaamswandspieren 2°. drukveranderingen in de zwemblaas. Het lijkt niet zeer waarschijnlijk dat de oorzaak in dit laatste zou te zoeken zijn. De door MOREAU e. a. geconstateerde veranderingen in het gasgehalte traden steeds zeer langzaam op, terwijl de voluumveranderingen bij mijn proeven in een vrij korten tijd plaats grepen.

Eene berekening leerde dat de maximale voluumverandering door mij geconstateerd voor een visch wiens evenwichtsvlak op 1 M. diepte lag, een verplaatsing van dit vlak over 16 cm. veroorzaakte.

Ik wensch mij op grond van de medegedeelde feiten geen voorstander te verklaren van de theorie van BORELLI, maar er alleen op te wijzen dat MOREAU's klassieke experimenten voor 't weerleggen der theorie van BORELLI niet afdoende zijn.

Wij zagen dat de visch reeds op een kleine verandering in den op hem rustenden druk reageert, en wel door goed gecoordineerde zwembewegingen. BAGLIONI heeft zich afgevraagd waar de prikkels ontstaan die deze bewegingen, welke hij als afweerreflexen beschouwt, opwekken. Hij onderstelt dat dit in de zwemblaaswanden geschiedt. De talrijke door DEINEKA beschreven zenuweindigingen zouden volgens hem bij verandering van den spanningstoestand in den blaaswand geprikkeld worden. Bij die visschen welke in 't bezit zijn van het bekende WEBER'sch orgaan (de 4 paren beentjes die den zwemblaaswand met de perilymphatische ruimte van het vestibulair-apparaat verbinden) zou dit orgaan voor de perceptie der drukverandering een belangrijke rol spelen.

Het is duidelijk dat directe bewijzen voor de aanlokkelijke theorie van BAGLIONI moeilijk te geven zijn. Het is niet uit te sluiten dat de opwaartsche resp. omlaaggerichte druk die op den visch inwerkt

niet door prikkeling van een ander zintuig: oog, labyrinth, zijdelinie de zwemreacties in 't leven roept.

Enkele mijner proeven doen mij vermoeden dat drukverandering bij een visch inderdaad niet uitsluitend door middel van den zwemblaaswand en 't WEBER'sch orgaan worden gepercipieerd.

MOREAU wees er op dat de visch zich langzaamaan door wijziging van het gasgehalte in zijn blaas, aan een verandering in den op hem rustenden druk kan aanpassen. Ik liet daarom een baars zich aanpassen aan eene drukvermindering van 10 cM. kwik. Wanneer zulk een visch weer onder normale omstandigheden gebracht wordt, reageert hij op dezen voor hem te hoogen druk door omhoog te zwemmen. Na eenigen tijd zakt hij dan op den bodem en blijft daar hijgen. Er werd nu aan den rug van het dier met dun koperdraad een kurk bevestigd, waardoor het aan de wateroppervlakte getrokken werd. Op de zwemblaas drukt thans 1 Atm. d. i. 10 cM. kwik — 25 cm. water *meer* dan waaraan het dier was aangepast. Toch tracht het telkens *omlaag* te zwemmen. Steeds opnieuw door de kurk omhoog getrokken blijft de visch ten slotte aan de oppervlakte liggen.

Deze zwemreactie is dus juist in tegengestelde richting van die welke door de drukverandering werd in 't leven geroepen.

Dat de overbrenging van drukveranderingsprikkels niet uitsluitend door tusschenkomst van 't WEBER'sch orgaan geschiedt bij Ostariophysen blijkt duidelijk uit het volgende feit.

De gevoeligheid voor drukverandering bij Zeelten vermindert niet wanneer een- of tweezijdig de nervus octavus tusschen vestibulairapparaat en hersenen wordt doorgesneden.

Daar na tweezijdige doorsnijding geen verbinding tusschen de hersenen en 't evenwichtsorgaan meer bestond, moet de prikkel dus wel langs anderen weg het zwemreflex hebben opgewekt.

Samengevat in enkele woorden zijn mijn gevolgtrekkingen uit bovenstaande uiteenzetting deze:

1°. Actieve voluumveranderingen zijn onder zorgvuldig buitensluiten van storende invloeden stellig aan te toonen bij visschen. Echter niet in den zin waarvan BORELLI's theorie spreekt. De door mij waargenomen feiten zijn door MOREAU niet gezien door den korten duur zijner proeven, door diens navolgers en bestrijders niet door de technische fouten in hun experimenten.

Oorzaak en beteekenis der veranderingen zijn nog niet vastgesteld.

2°. Wij moeten de zwemblaas met BAGLIONI als een hydrostatisch zintuig beschouwen.

De prikkels door drukverandering opgewekt komen echter zeker nog langs andere wegen tot perceptie dan door BAGLIONI werd verondersteld.

II. *Het gasgehalte van de Zwemblaas.*

Reeds sedert PRIESTLEY weet men dat de in de zwemblaas aanwezige gassen, dezelfde zijn welke in de lucht worden aangetroffen, De verhouding waarin zuurstof, stikstof en koolzuur worden aangetroffen is echter zeer wisselend. In den regel wordt bij diep levende visschen een zeer groot zuurstofgehalte gevonden; soms stijgt dit tot ± 90 %.

Experimenteel werd vastgesteld dat de visch in staat is gassen naar 't inwendige van zijn blaas af te zonderen, bv. wanneer de eerst aanwezige gassen door middel van troicart of luchtpomp (physostomen) verwijderd worden.

MOREAU bewees dat het nieuw gevormde gas zuurstof is, althans dat na de gasregeneratie het zuurstofgehalte aanzienlijk hooger is dan daarvoor.

De visch is in staat den gasdruk in zijn blaas te regelen in verband met den uitwendigen druk die op hem rust. Diepzeevisschen hebben geweldige spanningen in de zwemblaas, terwijl bij dieren die kunstmatig onder verhoogden of verlaagden druk worden gehouden, verhooging resp., verlaging van de zwemblaasspanning kan worden aangetoond.

Deze gasproductie kan geen eenvoudig osmose-verschijnsel zijn, vooral wegens de enorme spanningen bij diepzeevisschen; het is een secretie. Het gemakkelijkst is secretie van zuurstof aan te toonen, volgens de onderzoekingen van HÜFNER moet men echter ook stikstofsecretie aannemen.

Het secretieverschijnsel heeft vooral de aandacht van BOHR getrokken, in verband met zijn onderzoekingen en onderstellingen over de gaswisseling in de longen welke hij, zooals bekend is, ook op een secretorisch verschijnsel terugvoert.

BOHR ging na, welke zenuwen de secretie beïnvloeden. MOREAU gaf vroeger reeds aan, dat doorsnijding der sympathische vezels een toename van het zuurstofgehalte tengevolge had. Deze zenuwen zouden dus de zuurstofsecretie remmen. BOHR sneed beiderzijds de vagustakken door, welke de zwemblaas en ingewanden innerveeren en constateerde dat de secretie dan geheel ophield.

Door een aantal proeven trachtte ik enkele leemten in onze kennis aangaande bovenbeschreven secretieverschijnselen wat aan te vullen.

Visschen die onder constant veranderden druk worden gehouden passen zich daaraan door vermeerdering of vermindering der gasspanning aan. Geschiedt de vermeerdering door secretie, de vermindering verkrijgen de physostomen, die een afvoerkanaal van de zwemblaas naar den oesophagus bezitten, door een of meer gasbellen te laten ontsnappen, de physoclisten welke deze veiligheidsklep missen door langzame resorptie van gassen in het bloed.

De eerste vraag waarop ik antwoord verlangde was deze: Kan men door kunstmatige vermindering van het S.G. van een physoclist dezelfde reactie verkrijgen in den vorm van gasresorptie uit de blaas, als bij vermindering van den uitwendigen druk optreedt? Daartoe werd de tijd bepaald waarin baarzen zich aanpasten aan een drukvermindering van 25 cm. kwik. Het bleek dat binnen $^3/_4$ etmaal een aanpassing van ruim 15 cm. had plaats gevonden. Wanneer nu baarzen, door middel van een kurk aan hun lichaam bevestigd, soortelijk lichter gemaakt werden, traden dezelfde zwemreacties naar omlaag op, die ook bij drukvermindering zijn waar te nemen. De gasspanning in de blaas verminderde echter veel langzamer. De toestand bij de eerste proef binnen de 24 uur bereikt, trad bij de tweede kategorie van dieren eerst na circa 5×24 uren in.

Een volgende vraag die ik mij stelde is deze: Wanneer men een visch wiens blaas men heeft leeggezogen, kunstmatig door een kurk in evenwicht brengt met het water waarin hij vertoeft, blijft dan de regeneratie van gassen in de zwemblaas ook uit?

Dit blijkt niet het geval te zijn. Bij een karper waarbij de zwemblaas leeggezogen is, wordt een kurk aan de rugzij bevestigd, die zoo groot is dat 't dier juist in evenwicht is in 't water. Na eenige dagen drijft het aan de oppervlakte. De gassen zijn weer in zoover geregenereerd, dat de visch weer luchtbellen laat ontsnappen wanneer de luchtdruk onder $^1/_2$ atmosfeer wordt verminderd. Hieruit blijkt dat de secretie die door Moreau c.s. werd opgevat als een reactie op vermeerdering van den uitwendigen druk, dus onafhankelijk is van het S. G. van den visch als geheel, maar waarschijnlijk beheerscht wordt door den graad van spanning waaronder de zwemblaaswand verkeert.

Op deze spanning oefent de verticale verplaatsing van den visch in het proefbassin (40 c.m. diep) slechts geringen invloed, in vergelijking met de spanningsverandering in den blaaswand door 't leeg zuigen van de blaas ontstaan.

Vermoedelijk gaat de prikkel tot gasregeneratie wel uit van de nerveuze eindapparaten in den blaaswand die door Deineka beschreven zijn.

Wat aangaat de beïnvloeding der gassecretie door 't zenuwstelsel kan ik nog vermelden, dat de bevindingen van BOHR bij Gadus callarias, door mij voor Cyprinus carpio, Tinca vulgaris, Perca fluviatilis konden worden bevestigd. Een geledigde zwemblaas werd na beiderzijdsche doorsnijding der Rami intestinale Vagi nooit weer gevuld.

Tenslotte heb ik nog getracht na te gaan of er gedurende eenigen tijd na de lediging van de zwemblaas ook een vermeerdering in de opname van zuurstof was waar te nemen. Theoretisch ligt deze natuurlijk voor de hand, en de sterke, bijna asphyktische adembewegingen, die de visch na 't leegzuigen van de blaas maakt, doen 't ook vermoeden.

Het experimenteel bewijs is moeilijk. De technische bijzonderheden der zuurstofbepalingen laat ik hier buiten beschouwing. Wanneer men het zuurstofverbruik van een in rust zijnden visch voor en na de blaaslediging vergelijkt, dan blijkt dat inderdaad een stijging in 't tweede geval is waar te nemen. Opmerkelijk en moeilijk te verklaren is het feit dat veelal terstond na de gasextraktie het zuurstofverbruik beneden het normale daalde.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan getiteld: „*Kenmerkende getallen voor netten van algebraische krommen.*"

1. De krommen van den n^{en} graad, c^n, die tot een net N vereenigd zijn, snijden een rechte l in de groepen van een involutie van den tweeden rang, I^2_n. Deze heeft $3(n-2)$ groepen elk met een drievoudig element[1]); l is dus stationaire raaklijn voor $3(n-2)$ krommen van N.

Elk punt P is basispunt van een tot N behoorenden bundel, dus buigpunt I voor drie krommen[2]) van N.

De meetkundige plaats der buigpunten van N, die hun raaklijn i door P zenden, is dus een *kromme* $(I)_P$ *van den graad* $3(n-1)$ *met drievoudig punt* P.

Heeft het net in B een basispunt, dan is elke rechte door B

[1]) Wordt de I^2_n overgebracht op een rationale kromme c^n en door het stralenveld bepaald, dan liggen deze groepen op de stationaire raaklijnen.

[2]) Voor de kenmerkende getallen van een bundel moge verwezen worden naar mijn verhandeling „Faisceaux de courbes planes" (Archives Teyler, sér. II, t. XI, 99—113). Ter bekorting zal zij door T worden aangeduid.

stationaire raaklijn met buigpunt in B. Dus gaat $(I)_P$ door alle basispunten van het net.

Wij zullen onderstellen dat N slechts enkelvoudige basispunten heeft.

Op PB bepaalt N een I^2_{n-1}; deze heeft $3(n-3)$ drievoudige elementen; hieruit volgt, dat B een buigpunt van $(I)_P$ is en PB tot raaklijn i heeft.

Door P gaan $3(n-1)(2n-3)$ rechten, die ieder een singuliere kromme in haar dubbelpunt aanraken;[1]) alle deze dubbelpunten D liggen blijkbaar op $(I)_P$.

2. Elke c^n, die l in een punt I osculeert, snijdt haar nog in $(n-3)$ punten S. Wij beschouwen de meetkundige plaats der punten S, die op deze wijze bij $(I)_P$ behooren. Daar P, als basispunt van een bundel, op $3(n-3)(n+1)$ inflexieraaklijnen ligt,[2]) heeft de kromme (S) in P een $3(n-3)(n+1)$-voudig punt. Buiten P om bevat elke straal van den bundel (P) $3(n-2)(n-3)$ punten S; derhalve is (S) een kromme van den graad $3(n-3)(2n-1)$.

Beschouwen wij thans de verwantschap tusschen de stralen s en s', die twee tot dezelfde c^n behoorende punten S en I met het punt M verbinden. Elke straal s bevat $3(n-3)(2n-1)$ punten S, bepaalt dus evenzoovele stralen s'; elke straal s' bevat $3(n-1)$ punten I, bepaalt dus $3(n-1)(n-3)$ punten S en dientengevolge evenzoovele stralen s. Het aantal coïncidentiestralen $s' \equiv s$ bedraagt dus $3(n-3)(2n-1)+3(n-3)(n-1)=3(n-3)(3n-2)$. De straal MP bevat $3(n-2)$ punten I, die ieder aan $(n-3)$ punten S zijn toegevoegd; dus vertegenwoordigt MP $3(n-2)(n-3)$ coïncidenties. De overige $6n(n-3)$ coïncidenties zijn afkomstig van coïncidenties $I \equiv S$, dus van *undulatiepunten* U. Door P gaan bijgevolg $6n(n-3)$ *vierpuntige raaklijnen* t_4; *de raaklijnen* t_4 *omhullen dus een kromme van de klasse* $6n(n-3)$.

3. Verder beschouwen wij de verwantschap tusschen de stralen s_1, s_2, welke M met twee tot hetzelfde punt I behoorende punten S verbinden. Deze symmetrische verwantschap heeft blijkbaar tot kenmerkend getal $3(n-3)(2n-1)(n-4)$. De straal MP bevat $3(n-2)$ buigpunten, dus $3(n-2)(n-3)(n-4)$ paren S_1, S_2; evenzoovele coïncidenties $s_1 \equiv s_2$ vallen met MP samen. De overige coïncidentiestralen gaan door raakpunten van raaklijnen $t_{2,3}$ (rechten, welke een c^n in een punt R raken en in een punt I osculee-

[1]) Zie b.v. mijn mededeeling „Over netten van algebraische vlakke krommen." (Deze verslagen Deel XIII, 708—710).

[2]) T. bl. 100.

ren.) *De raakpunten* $t_{2,3}$ *omhullen dus een kromme van de klasse* $9n(n-3)(n-4)$.

4. Zij a een willekeurige rechte; elk van haar punten is, als basispunt van een bundel, buigpunt voor drie c^n. De hierdoor aan a gekoppelde krommen c^n vormen een stelsel $[c^n]$ met index $6(n-1)$; immers de buigpunten der krommen c^n, welke door een punt P gaan, liggen op een kromme van den graad $6(n-1)$ [1]), en deze snijdt a in $6(n-1)$ punten I. De stationaire raaklijnen i, die hun raakpunt I op a hebben, vormen een stelsel $[i]$ met index $3(n-1)$, want door een punt P gaan de rechten i, welke P verbinden met de snijpunten van a en de kromme $(I)_P$.

De stelsels $[c^n]$ en $[i]$ zijn projectief; op een rechte l bepalen zij een verwantschap tusschen twee puntenreeksen, welke tot kenmerkende getallen heeft $6(n-1)$ en $3(n-1)n$. De coïncidenties dezer verwantschap liggen in de punten, waarin l gesneden wordt door de meetkundige plaatsen der punten I en S, welke elke i op de toegevoegde c^n bepaalt. Daar elk punt van a buigpunt is voor drie c^n, behoort a negenmaal tot de bedoelde meetkundige plaats. Bijgevolg liggen de punten S op een kromme $(S)_a$ van den graad $3(n^2+n-5)$.

Voor $n=3$ vindt men het getal 21; dit is in overeenstemming met de bekende eigenschap, volgens welke een net van kubische krommen 21 exemplaren bevat, die uit een kegelsnede en een rechte zijn samengesteld.

5. Tot de snijpunten van a met de kromme $(S)_a$ behooren de $3(n-2)$ groepen van $(n-3)$ punten S, afkomstig van de krommen c^n, welke a osculeeren. In elk der overige $3(n^2+n-5)-3(n-2)(n-3)$ snijpunten is een punt I vereenigd met een der punten S van een der drie c^n, welke I tot buigpunt hebben. De overeenkomstige raaklijn i heeft dan met c^n vier in I vereenigde punten gemeen, zoodat I undulatiepunt is. *De undulatiepunten van het net liggen dus op een kromme* (U) *van den graad* $3(6n-11)$.

Voor $n=3$ vindt men de 21 rechten behoorende tot de samengestelde kubische krommen van het net.

Daar een basispunt B van een net buigpunt is van ∞^1 krommen c^n, zal er een eindig aantal krommen moeten wezen, waarvoor B undulatiepunt is. Om dit aantal te vinden, beschouwen wij de meetkundige plaats der punten T, welke elke straal t door B nog gemeen heeft met de c^n, die hem in B osculeert. Daar B buigpunt is op

[1]) T. bl. 104.

drie c^n van den bundel, die een willekeurig punt P tot basispunt heeft, vormen de hier in aanmerking komende krommen van N een stelsel $[c^n]$ met index drie, dat projectief is met den stralenbundel (t). De beide stelsels brengen een kromme van den graad $(n+3)$ voort, welke door een straal t gesneden wordt in $(n-3)$ punten T. Zij heeft dus in B een zesvoudig punt en er zijn zes krommen c^n, waarop B undulatiepunt is.

Als het net *basispunten* heeft, zijn deze dus *zesvoudige punten* op de kromme (U).

Voor $n=3$ ontaardt de kromme in een zesstraal, die uit bestanddeelen van samengestelde krommen bestaat.

6. Aan elke c^n, die een undulatiepunt U bezit, zullen wij haar vierpuntige raaklijn u toevoegen; deze snijdt haar nog in $(n-4)$ punten V. De meetkundige plaats der punten V vormt met de viermaal gelegde kromme (U) het voortbrengsel der projectieve stelsels $[c^n]$ en $[u]$. In den bundel, dien een punt P uit N afzondert, komen $6(n-3)(3n-2)$ krommen voor, die een punt U bezitten [1]); dit getal is dus de index van $[c^n]$. Het stelsel $[u]$ heeft, blijkens § 2, den index $6n(n-3)$. Op analoge wijze als boven (§ 4) vinden we nu voor den graad van (V) $6(n-3)(3n-2)+6n^2(n-3)-12(6n-11)=$ $=6(n-4)(n^2+4n-7)$.

Nu voegen we op elke rechte u het punt U aan elk der $(n-4)$ punten V toe. Daardoor worden de stralen van een bundel (M) gerangschikt in een verwantschap met kenmerkende getallen $3(6n-11)(n-4)$ en $6(n-4)(n^2+4n-7)$. Merkt men op, dat de $6n(n-3)$ vierpuntige raaklijnen, die in M samenkomen, elk $(n-4)$ coïncidenties vertegenwoordigen, dan vindt men, voor de coïncidenties $U\equiv V$ het aantal $(n-4)\,[3(6n-11)+6(n^2+4n-7)-6n(n-3)]=15(n-4)(4n-5)$. Dit is dus het *aantal krommen* c^n, *die een vijfpuntige raaklijn*, t_5, *bezitten*.

Beschouwen wij thans de verwantschap tusschen twee punten V_1, V_2, die op dezelfde raaklijn u liggen. Wederom gebruik makende van de verwantschap, die daardoor tusschen de stralen MV_1, MV_2 ontstaat, vinden wij, op overeenkomstige wijze, voor het aantal coïncidenties $V_1\equiv V_2$ $12(n^2+4n-7)(n-4)(n-5)-6n(n-3)(n-4)(n-5)=$ $=6(n-4)(n-5)(n^2+11n-14)$. Hiermede is het *aantal krommen van* N *gevonden, die in het bezit zijn van een raaklijn* $t_{4,2}$, dus van een undulatiepunt, waarvan de raaklijn de kromme nog elders aanraakt.

[1]) T. bl. 105.

7. De involutie van den tweeden rang, welke N op een rechte l bepaalt, heeft $2(n-2)(n-3)$ groepen, die ieder twee dubbelelementen bezitten; l is dus dubbelraaklijn voor even zoovele krommen van het net. Laat men l om een punt P wentelen, dan beschrijven de raakpunten R,R' een kromme, die $(n-3)(n+4)$ maal door P gaat; immers, P ligt, als basispunt van een net, op $(n-3)(n+4)$ krommen, die ieder in P door een van hun dubbelraaklijnen worden aangeraakt. Hieruit volgt, dat de meetkundige plaats der paren R,R', die wij door $(R)_P$ zullen aanwijzen, een kromme van den graad $(n-3)(5n-4)$ is.

Beschouwt men de verwantschap (R,R') op de stralen van den bundel (P), en, in verband hiermede, de verwantschap tusschen de stralen MR, MR', dan komt men, langs den boven gevolgden weg, tot het aantal coïncidenties $R \equiv R'$ en vindt opnieuw, dat de vierpuntige raaklijnen een kromme van de klasse $6n(n-3)$ omhullen.

Bepalen wij nu den graad der meetkundige plaats van de groepen van $(n-4)$ punten S, welke l gemeen heeft met de $2(n-2)(n-3)$ krommen c^n, waarvoor l dubbelraaklijn is. In den door P aangewezen bundel komen $2(n-3)(n-4)(n+1)$ krommen voor, die in P door een van hun dubbelraaklijnen worden gesneden [1]. Dit getal wijst tevens aan met hoeveel takken de kromme $(S)_P$ door P gaat; voor haar graad vinden wij dus $2(n-3)(n-4)(n+1)+2(n-2)(n-3)(n-4)$ of $2(n-3)(n-4)(2n-1)$.

Voegen wij elk punt R toe aan elk der tot dezelfde c^n behoorende punten S, dan wordt in den stralenbundel met top M een verwantschap bepaald, welke tot kenmerkende getallen heeft $(n-3)(5n-4)(n-4)$ en $4(n-3)(n-4)(2n-1)$. Neemt men in aanmerking, dat de straal MP $4(n-2)(n-3)$ punten R bevat, die ieder aan $(n-4)$ punten S zijn toegevoegd, zoodat MP als $4(n-2)(n-3)(n-4)$-voudige coïncidentie is te beschouwen, dan vindt men voor het aantal coïncidenties $9n(n-3)(n-4)$. Hierdoor wordt opnieuw de klasse gevonden van de kromme omhuld door de raaklijnen $t_{2,3}$ (zie § 3).

Een nieuw resultaat wordt verkregen uit de beschouwing van de verwantschap tusschen twee punten S_1, S_2, die bij eenzelfde paar R, R' behooren. De symmetrische verwantschap tusschen de stralen MS_1, MS_2 heeft tot kenmerkend getal $2(2n-1)(n-3)(n-4)(n-5)$. Elke der op MP gelegen groepen van $(n-4)$ punten S levert $(n-4)(n-5)$ paren S_1, S_2, zoodat MP $2(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)$ coïncidenties vertegenwoordigt. De overige $[4(2n-1)-2(n-2)](n-3)$

[1] T. bl. 103.

$(n-4)(n-5)$ coïncidenties zijn, drie aan drie genomen, raakpunten van drievoudige raaklijnen $t_{2,2,2}$. *Door een willekeurig punt P gaan derhalve* $2n(n-3)(n-4)(n-5)$ *drievoudige raaklijnen.*

8. Zij weer a een willekeurige rechte; elk van haar punten is, als basispunt van een tot N behoorenden bundel, raakpunt R van $(n+4)(n-3)$ dubbelraaklijnen d [1]). Wij bepalen den graad van de meetkundige plaats van het tweede raakpunt R'. Deze heeft met a gemeen de puntenparen R, R', waarin a door krommen c^n wordt aangeraakt, en ook de op a gelegen undulatiepunten ($R' \equiv R$), dus samen $4(n-2)(n-3)+3(6n-11)$ of $(4n^2-2n-9)$ punten. Dit getal is blijkbaar de graad der bedoelde kromme $(R')_a$.

Om nu de meetkundige plaats te kunnen bepalen van de punten W welke elke dubbelraaklijn d van het hier bedoelde stelsel nog gemeen heeft met de door haar dubbel geraakte c^n, voegen wij aan elke dier krommen c^n de dubbelraaklijn d toe, waarvoor het raakpunt R op a ligt.

Aan den bundel, welken een punt P uit N afzondert, is een kromme van den graad $(n-3)(2n^2+5n-6)$ toegevoegd, die de raakpunten bevat van de dubbelraaklijnen aan de krommen van dien bundel [2]). Hierdoor wordt het aantal rechten d bekend, waarvan een raakpunt R op a ligt; het stelsel $[c^n]$ heeft dus tot index $(n-3)(2n^2+5n-6)$. De index van het stelsel $[d]$ is $(n-3)(5n-4)$; immers dit is (§ 7) het aantal snijpunten van a met de kromme $(R)_P$. De projectief gemaakte stelsels $[c^n]$ en $[d]$ brengen een meetkundige plaats van den graad $(n-3)(2n^2+5n-6)+n(n-3)(5n-4)$ voort. Hiertoe behoort de rechte a $2(n+4)(n-3)$-maal, omdat elk van haar punten raakpunt is van $(n+4)(n-3)$ dubbelraaklijnen. Verder behoort hiertoe de kromme $(R')_a$ tweemaal. Voor den graad der kromme $(W)_a$ vindt men dus

$$(n-3)(7n^2+n-6)-2(n-3)(n+4)-2(4n^2-2n-9)=(n-4)(7n^2-2n-15).$$

Nu beschouwen wij de verwantschap tusschen de punten R' en W benevens de verwantschap tusschen de stralen $r'=MR'$ en $w=MW$. Een straal r' bevat $(4n^2-2n-9)$ punten R', bepaalt dus $(4n^2-2n-9)(n-4)$ stralen w; aan een straal w zijn $(n-4)(7n^2-2n-15)$ stralen r' toegevoegd. Elke der $(n-3)(5n-4)$ rechten d, die M verbinden met de snijpunten van a en $(R)_M$, is blijkbaar een $(n-4)$ voudige coïncidentie. Het aantal coïncidenties $R' \equiv W$ bedraagt dus $(n-4)[(4n^2-2n-9)+(7n^2-2n-15)-(n-3)(5n-4)]$ of

[1]) T. bl. 102.

[2]) Bitangentiaalkromme; zie T. bl. 107.

$(n-4)(6n^2+15n-36)$. *Dit getal is de graad van de meetkundige plaats* $(R)_{2,3}$ *der raakpunten* R *van de raaklijnen* $t_{2,3}$.

9. Om ook den graad te vinden van de meetkundige plaats $(I)_{2,3}$ van de *buigpunten* I der raaklijnen $t_{2,3}$, keeren wij terug tot het in § 4 beschouwde stelsel $[c^n]$, waarvan alle krommen een buigpunt I hebben op een gegeven rechte a. De punten S welke de overeenkomstige stationaire raaklijn nog met c^n gemeen heeft, liggen, zooals bleek, op een kromme $(S)_a$ van den graad $3(n^2+n-5)$. Wij beschouwen nu de verwantschap tusschen twee punten S_1, S_2 van dezelfde kromme. Zij bepaalt in een stralenbundel (M) een symmetrische verwantschap met kenmerkend getal $3(n^2+n-5)(n-4)$. De stralen, welke M verbinden met de snijpunten van a en $(I)_M$, zijn $(n-3)(n-4)$-voudige coïncidenties; daar hun aantal $3(n-1)$ bedraagt (§ 1), wordt voor het aantal coïncidenties $S_1 \equiv S_2$ gevonden $3(n-4)[2(n^2+n-5)-(n-1)(n-3)]$ of $3(n-4)(n^2+6n-13)$. Dit is evenwel ook het aantal raaklijnen $t_{2,3}$, waarvan het buigpunt op a ligt, dus *de graad van de meetkundige plaats* $I_{2,3}$ *der osculatiepunten van de raaklijnen* $t_{2,3}$.

Met behulp van de krommen $(R)_{2,3}$ en $(I)_{2,3}$, die bij het stelsel $[t_{2,3}]$ behooren, kunnen wij opnieuw het aantal *vijfpuntige raaklijnen* t_5 bepalen. Daartoe voegen wij de rechten MR en MI aan elkaar toe, waardoor een verwantschap met kenmerkende getallen $3(n-4)(2n^2+5n-12)$ en $3(n-4)(n^2+6n-13)$ ontstaat. De $9n(n-3)(n-4)$ in M samenkomende raaklijnen $t_{2,3}$ zijn coïncidenties; op de overige valt telkens R met I samen. Zoo vindt men voor het aantal der t_5 $3(n-4)(3n^2+11n-25)-9n(n-3)(n-4)$ of $15(n-4)(4n-5)$.

10. Wij keeren terug tot het stelsel $[c^n]$ der krommen, die (§ 8) ieder door een van haar dubbelraaklijnen d worden aangeraakt in een punt R van een rechte a.

Wanneer op een rechte d twee der punten W samenvallen, dan gaat d over in een drievoudige raaklijn. De verwantschap tusschen twee punten W_1, W_2 van een zelfde c^n veroorzaakt in den stralenbundel M een symmetrische verwantschap met kenmerkend getal $(7n^2-2n-15)(n-4)(n-5)$. Daar elke door M getrokken dubbelraaklijn, welke een van haar raakpunten op a heeft, $(n-4)(n-5)$ coïncidenties vervangt, bedraagt het aantal coïncidenties $W_1 \equiv W_2$ $2(n-4)(n-5)(7n^2-2n-15)-(n-4)(n-5)(n-3)(5n-4) = (n-4)(n-5)(9n^2+15n-42)$. Daar deze twee aan twee op rechten $t_{2,2,2}$ moeten liggen, is *de meetkundige plaats van de raak-*

punten der drievoudige raaklijnen een kromme $R_{2,2,2}$ van den graad $\frac{3}{2}(n-4)(n-5)(3n^2+5n-14)$.

Wij beschouwen nu het stelsel $[c^n]$ der krommen, die een raaklijn $t_{2,2,2}$ bezitten, en bepalen den graad van de meetkundige plaats der punten Q, welke elke c^n nog met haar $t_{2,2,2}$ gemeen heeft. Het stelsel $[c^n]$ heeft tot index $(n-3)(n-4)(n-5)(n^2+3n-2)$; dit is immers het aantal c^n van den door een punt P bepaalden bundel, welke een $t_{2,2,2}$ bezitten [1]). De index van het stelsel $[t_{2,2,2}]$ is (§ 7) $2n\,(n-3)(n-4)(n-5)$. Tot de door $[c^n]$ en $[t_{2,2,2}]$ voortgebrachte figuur behoort de kromme $(R)_{2,2,2}$ tweemaal. Voor den graad van (Q) vindt men derhalve $(n-3)(n-4)(n-5)(n^2+3n-2)+$ $+2n^2(n-3)(n-4)(n-5)-3(n-4)(n-5)(3n^2+5n-14)$ of $(n-4)(n-5)(n-6)(3n^2+3n-8)$.

11. Op elke $t_{2,2,2}$ voegen wij elk der raakpunten R toe aan elk der snijpunten Q, en beschouwen de verwantschap (MR, MQ). Haar kenmerkende getallen zijn $\frac{3}{2}(3n^2+5n-14)(n-4)(n-5)(n-6)$ en $3(n-4)(n-5)(n-6)(3n^2+3n-8)$. Elke der $2n(n-3)(n-4)(n-5)$ in M samenkomende raaklijnen $t_{2,2,2}$ vertegenwoordigt blijkbaar $3(n-6)$ coïncidenties. Hiermede rekening houdende vinden wij voor het aantal coïncidenties $R\equiv Q$, dus voor *het aantal raaklijnen* $t_{2,2,3}$, $\frac{3}{2}(n-4)(n-5)(n-6)(5n^2+23n-30)$.

De verwantschap tusschen twee tot dezelfde c^n behoorende punten Q bepaalt in den stralenbundel (M) een symmetrische verwantschap met kenmerkend getal $(3n^2+3n-8)(n-4)(n-5)(n-6)(n-7)$. Hiertoe behoort elke der $2n(n-3)(n-4)(n-5)$ in M samenkomende raaklijnen $(n-6)(n-7)$-maal. Hierop lettende vinden wij voor het aantal coïncidenties $Q_1\equiv Q_2$ $4(n-4)(n-5)(n-6)(n-7)(n-1)(n+4)$. Er zijn dus $(n-4)(n-5)(n-6)(n-7)(n-1)(n+4)$ *viervoudige raaklijnen*.

12. Wij gaan nu het stelsel der krommen c^n beschouwen, die een raaklijn $t_{2,3}$ bezitten, welke haar in een punt R raakt en in een punt I osculeert. Om de meetkundige plaats te vinden van de punten S, welke c^n nog met $t_{2,3}$ gemeen heeft, bepalen wij den graad van de figuur voortgebracht door de projectief gemaakte stelsels $[c^n]$ en $[t_{2,3}]$. Het eerste heeft tot index $3(n-3)(n-4)(n^2+6n-4)$ d.i. het aantal c^n met een $t_{2,3}$ voorkomende in een tot N behoorenden bundel [2]). De index van $[t_{2,3}]$ is (§ 3) $9n\,(n-3)(n-4)$. De

[1]) T. bl. 108.

[2]) T. bl. 106.

voortgebrachte figuur bevat de kromme (R) tweemaal, de kromme (I) driemaal. Voor den graad van S vinden wij dus

$$3(n-3)(n-4)(n^2+6n-4)+9n^2(n-3)(n-4)-6(n-4)(2n^2+5n-12)-$$
$$-9(n-4)(n^2+6n-13)=3(n-4)(n-5)(4n^2+7n-15).$$

Met behulp van deze uitkomst kunnen wij nu het aantal dubbel osculeerende rechten $t_{3,3}$ bepalen. Daartoe beschouwen wij de verwantschap (MR, MS). Haar kenmerkende getallen zijn

$$3(2n^2+5n-12)(n-4)(n-5) \text{ en } 3(4n^2+7n-15)(n-4)(n-5).$$

Elke der $9n(n-3)(n-4)$ tot den bundel (M) behoorende $t_{2,3}$ is $(n-5)$-voudige coïncidentie, dus is het aantal der coïncidenties $R \equiv S$ $(n-4)(n-5)[(6n^2+15n-36)+(12n^2+21n-45)-9n(n-3)] =$ $= (n-4)(n-5)(9n^2+63n-81)$. Maar dan bedraagt het *aantal dubbel osculeerende rechten,* $t_{3,3}$, $\frac{9}{2}(n-4)(n-5)(n^2+7n-9)$.

Met behulp van de verwantschap tusschen de punten I en S der raaklijnen $t_{2,3}$ kan men het reeds in § 6 gevonden aantal raaklijnen $t_{2,4}$ terugvinden. Analoog verkrijgt men door middel van de verwantschap tusschen twee punten S van eenzelfde $t_{2,3}$ opnieuw het in § 11 gevonden aantal raaklijnen $t_{2,2,3}$.

13. Heeft het net in B een basispunt, dan worden de krommen c^n, die in B een buigpunt hebben, door hun stationaire raaklijn t in groepen van $(n-3)$ punten T gesneden, gelegen op een kromme $(T)^{n+3}$ met zesvoudig punt B (§ 5). Deze kromme is van de klasse $(n+3)(n+2)-30$; door B gaan $n^2+5n-36$ van haar raaklijnen. In het raakpunt R van zulk een t wordt deze geraakt door een c^n, welke zij in B osculeert; *dus is B een $(n-4)(n+9)$-voudig punt op de kromme $(I)_{2,3}$.*

De krommen c^n, die in B aan een straal d raken, vormen een bundel, bepalen dus op d een involutie van den graad $(n-2)$. Daar deze $2(n-3)$ coïncidenties bezit, zijn er $2(n-3)$ c^n, die d tot dubbelraaklijn hebben, waarvan B een der raakpunten is. Het tweede raakpunt, R, valt met B samen als d vierpuntige raaklijn, dus B undulatiepunt wordt. Dit geschiedt zesmaal; bijgevolg is de meetkundige plaats $(R)_B$ der punten R een kromme van den graad $2n$, met zesvoudig punt B.

Elke rechte d snijdt de c^n, welke zij in B en in R aanraakt, nog in $(n-4)$ punten S. Om de meetkundige plaats $(S)_B$ dezer punten te bepalen, voegen wij elken straal d toe aan de $2(n-3)$ krommen c^n, waarbij hij behoort, en beschouwen de figuur voortgebracht door de aldus bepaalde stelsels $[c^n]$ en (d).

Door een punt P gaat een bundel van c^n; het basispunt B is raakpunt van $(n-3)(n+4)$ dubbelraaklijnen; dit getal is de index

van $[c^n]$. De graad van de voortgebrachte figuur bedraagt nu $(n-3)(n+4)+2n(n-3)=(n-3)(3n+4)$. Hiertoe behoort de kromme $(R)_B$ blijkbaar tweemaal; voor den graad van $(S)_B$ vindt men dus $(n-3)(3n+4)-4n$ of $3(n+1)(n-4)$.

Daar elke d, buiten B, $2(n-3)(n-4)$ punten S bevat, zal $(S)_B$ in B een veelvoudig punt hebben van de orde $3(n+1)(n-4)-$ $-2(n-3)(n-4)$ of $(n+9)(n-4)$.

14. Beschouwen wij nu de verwantschap (MR, MS), als R en S op denzelfden straal d door B liggen. Bij elken straal MR behooren $2n(n-4)$ stralen MS, elke straal MS bepaalt $3(n+1)(n-4)$ stralen MR. De straal MB bevat $2(n-3)$ punten R, vertegenwoordigt derhalve $2(n-3)(n-4)$ coïncidenties. De overige, ten getale van $(n-4)(2n+3n+3-2n+6)$, gaan door punten $R\equiv S$. Er zijn dus $3(n-4)(n+3)$ stralen d, die ieder een c^n in B raken en in een punt I osculeeren; *de kromme* $(R)_{2,3}$ *heeft derhalve in* B *een* $3(n-4)(n+3)$*-voudig punt.*

Thans letten wij op de symmetrische verwantschap der stralen, welke twee tot dezelfde c^n behoorende punten S met M verbinden. Het kenmerkende getal is hier $3(n+1)(n-4)(n-5)$, terwijl MB $2(n-3)(n-4)(n-5)$ coïncidenties vervangt. De overige $(n-4)(n-5)[6(n+1)-2(n-3)]$ liggen in paren op een *drievoudige raaklijn*, die een van haar raakpunten in B heeft. Wij besluiten hieruit, dat de kromme $(R)_{2,2,2}$ in B een $2(n+3)(n-4)(n-5)$-voudig punt bezit.

15. Zij D dubbelpunt van een c^n, t een der raaklijnen in D, S een der snijpunten van t met c^n. Om de meetkundige plaats van S te vinden, voegen wij aan elke nodale c^n haar beide raaklijnen t toe en zoeken den graad van de daardoor voortgebrachte figuur. De raaklijnen t omhullen de kromme van ZEUTHEN; zij vormen dus een stelsel met index $3(n-1)(2n-3)$. De nodale c^n vormen een stelsel met index $3(n-1)^2$; immers een bundel bevat in het algemeen $3(n-1)^2$ nodale krommen. Met behulp van de verwantschap der puntenreeksen, welke de beide stelsels op een rechte bepalen, vindt men nu weer den graad der voortgebrachte figuur. Neemt men in aanmerking, dat hiertoe de meetkundige plaats van D zesmaal behoort, dan verkrijgt men voor den graad der kromme (S) $3n(n-1)(2n-3)+$ $+6(n-1)^2-18(n-1)=3(n-1)(2n^2-n-8)$. Voor $n=3$ vindt men hiervoor 42; de 21 rechten der samengestelde krommen moeten inderdaad tweemaal in rekening worden gebracht.

Nu beschouwen wij de verwantschap (MD, MS). Haar kenmer-

kende getallen zijn $3(n-1).2(n-3)$ en $3(n-1)(2n^2-n-8)$, terwijl elke der in M samenkomende raaklijnen t blijkbaar $(n-3)$ coïncidenties levert. De overige zijn afkomstig van coïncidenties $D \equiv S$, dus van nodale krommen, waarvoor D buigpunt is op een der beide takken. Uit $6(n-1)(n-3) + 3(n-1)(2n^2-n-8) - 3(n-1)(n-3)(2n-3) = 3(n-1)(10n-23)$ volgt nu, dat *het net* $3(n-1)(10n-23)$ *krommen met een flecnodaalpunt bevat.*

Voor de boekerij der Akademie biedt de Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN ten geschenke aan een exemplaar van den door hem uitgegeven *Catalogus van de boeken aanwezig in de Bibliotheek der Sterrenwacht* te Leiden, 5de Supplement (van 1 Januari 1902 tot 31 December 1911).

Daar de laatste Zaterdag van December dit jaar samenvalt met den 2en Kerstdag wordt, op voorstel van den Voorzitter, besloten de volgende vergadering vast te stellen op WOENSDAG 30 December a.s.

De vergadering wordt gesloten.

E R R A T A.

Pag. 659, regel 12, van onderaf gerekend, staat: „kan vaste stof niet meer naast gas resp. vloeistof bestaan", dit moet zijn: „kan vaste stof niet meer met gas resp. vloeistof koëxisteeren".

In plaats van de 11 onderste regels op dezelfde bladzijde en de bovenste op de volgende, moet het volgende komen:

„Nu ligt de vraag voor de hand wat men van de vaste stof *alleen* zeggen kan. Beschouwen wij het probleem bij een konstanten druk, b.v. bij dien van het keerpunt c, dan volgt uit de P,T-figuur, dat de vaste stof, in overstolden toestand, zeker nog boven de temperatuur van het punt c bestaan kan, want in dit punt is zelfs nog koëxistentie van vast met gas mogelijk.

Boven deze temperatuur zal de vaste stof dus *alleen* nog kunnen bestaan, maar deze existentie zal ongetwijfeld begrensd zijn. — Wij moeten n.l. wel aannemen, dat, tengevolge van de toenemende moleculairbeweging, de metastabiele vaste toestand boven een bepaalde temperatuur niet meer bestaan kan."

(10 December 1914).